



TITLE:

# 二元液体合金の構造(修士論文 (1987年度))

AUTHOR(S):

安仁屋, 勝

---

CITATION:

安仁屋, 勝. 二元液体合金の構造(修士論文(1987年度)). 物性研究 1988, 50(3): 457-523

ISSUE DATE:

1988-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93084>

RIGHT:

修士論文 (1987年度)

## 二元液体合金の構造

琉球大学・理・物理 安仁屋勝

### 概要

ここ数年、Chemical Short Range Order (CSRO) を示し、熱力学的または電磁氣的性質に異常な物性を示す二元液体合金が精力的に研究されている。

我々は CSRO を示し、またゼロ合金でもある液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  と  $\text{Li}_{7.1}\text{Ag}_{2.0}$  について構造の研究を行なった。その結果、構造の温度依存性は最近提案された Modified MSM によってかなり良く再現されることがわかった。

この論文では二元液体合金を記述する上で必要な理論体系を初歩的な内容から説き起こし、現時点までの主な成果を概観した後、上で述べた物質の構造について議論する。

また、液体金属に関する興味深い話題もいくつか紹介する。

### 目次

#### 1. 序論

#### 2. 単純液体の統計力学

- 2.1 単純液体における原子分布
- 2.2 密度のゆらぎと相関関数
- 2.3 X線(中性子線)散乱と構造因子

- 2.4 Ornstein-Zernike 方程式と Percus-Yevick および Hyper-Netted-Chain 近似
- 2.5 熱力学関数と分布関数
  - a. 内部エネルギー
  - b. 状態方程式
- 2.6 剛体球モデルと P Y 方程式
- 2.7 Mean Spherical Model (MSM)

### 3. 多成分液体の統計力学

- 3.1 多成分液体の分布関数、構造因子、Ornstein-Zernike 方程式
- 3.2 二元液体の構造と散乱実験
- 3.3 Bhatia-Thornton の部分構造因子
  - a. Number-Number 構造因子、 $S_{NN}(q)$
  - b. Concentration-Concentration 構造因子、 $S_{CC}(q)$
  - c. Number-Concentration 構造因子、 $S_{NC}(q)$
- 3.4 多成分液体における MSM
  - a. 中性剛体球モデルの一般解
  - b. Charged Hard Sphere 系
  - c. Hard-Sphere-Yukawa 系
  - d. その他
- 3.5 Modified Mean Spherical Model

### 4. 液体 $\text{Li}_4\text{Pb}$ と $\text{Li}_{71}\text{Ag}_{29}$ の構造

- 4.1 実験的事実
- 4.2 Ordering Potential Analysis
- 4.3 理論的計算とその改良
  - a. 液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$
  - b. 液体  $\text{Li}_{71}\text{Ag}_{29}$
- 4.4 液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  の構造に関するその他のアプローチ
  - a.  $S_{CC}(q)$  の第一ピークの位置の改良
  - b. 化合物形成モデル
  - c. 電荷移動のセルフ・コンシステント的計算
  - d. その他

## 5. 液体金属に関するその他の問題

### 5.1 液体金属の電子的諸性質

#### a. 電気抵抗

#### b. Hall 効果、磁氣的性質、光学的性質

### 5.2 電子・イオン相互作用

### 5.3 高温、高圧下での液体金属

### 5.4 イオン性液体 CsAu

### 5.5 相分離型二元液体合金

最後に

参考文献

## 第一章

## 序論

規則的な配列あるいは構造を持つ結晶の物理は、量子力学の誕生以来著しい発展を遂げてきた。結晶のような長距離秩序をもつ物質に対する基本的な理解は一応確立されたといつてよい。しかし、現実存在する物質のほとんどが、何らかの意味での、周期性からのずれを持っている。従つて、結晶と全く対照的な特徴を持つランダム系、あるいは不規則系を統一的に理解することは物性物理学に残された重要な課題であることがわかる。また、乱れた系に対する興味は学術的な面のみに留まらず、アモルファス半導体、液晶、非晶質金属等、新素材として応用面とも深く結び付いている。

ランダム系の一環として液体金属に関する物性論的な研究は、古くから液体の構造に関する種々のアプローチがあつたにも拘らず、その歴史は浅く、発展途上の学問領域である。このことは1966年に第一回の液体金属の国際会議が開かれたことからもうなずける<sup>(1)</sup>。

液体金属の実験は、測定が高温領域であるため試料の活性度が大であり、また蒸気圧が高い等のため困難である<sup>(1)</sup>。しかし、ここ数年測定技術の進歩、高温測定機器材料の開発等に伴つて、種々の条件下で物性の測定が可能になる一方、コンピュータの高速化、記憶容量増大により、コンピュータシミュレーションによる研究が盛んに行なわれるようになったため、液体金属に関する基礎的な研究は急速な発展を遂げた<sup>(2)</sup>。

一方理論の立場からは、中性子の非弾性散乱の広範囲な実験結果に刺激され、イオンの時間的、空間的相関の問題を第一原理から解明し、また、ダイナミカルなイオン運動を反映した電子状態、輸送現象を多体問題の一つの大きな課題として考えるようになった<sup>(1)</sup>。

液体金属とは粗くいえば古典力学に従うイオン系と量子力学に従う電子系とからなる多成分系と考えられ、研究対象として液体金属を選択するおもしろさはアルゴンのような中性液体とは異なり、乱れた原子配列の中を動き回る電子の存在にある。

理論的に液体金属の問題に取り組む場合、大きく分けて二通りのアプローチの仕方が考えられる。第一のアプローチは液体論を出発点とし、これに電子の影響を取り入れ、液体金属を考えるというやり方である。要するに、イオン間の有効相互作用は直接の相互作用と伝導電子を通じての間接相互作用の二つからなると考えるのである。一方、第二のアプローチはイオン配列が与えられているとし、乱れたイオンの影響の下で液体金属を考える。この場合 Bloch の定理は成立せず、また、unit cell も定義できない。こんな場合、電子状態が如何なるものであるかが重要な問題となる。もちろん対象となる体系は一つなので二通りのアプローチは互いに consistent でなければならない。

この論文では第一のアプローチに沿い、主に二元液体合金の構造を取り扱う。第二章、第三章ではそれぞれ一成分、多成分液体の統計力学について述べ、第四章では我々の研究の対象となった液体金属  $\text{Li}_4\text{Pb}$  と  $\text{Li}_{7.1}\text{Ag}_{2.9}$  の構造について説明する。第五章では、液体金属に関する興味深い話題をいくつか紹介し、最後に液体金属研究に対する私見を述べて締めくくる。

## 第二章

## 単純液体の統計力学

1950年代までに Lennard-Jones と Devonshire の理論、Eyring らの空孔理論、及び Yvon-Born-Green 積分方程式と Kirkwood の積分方程式の理論等で代表されていた液体の統計力学は1950年代末以降、Percus-Yevick (PY) 方程式、Hyper-Netted-Chain (HCN) 方程式、Scaled particle theory、摂動論等の新しい方程式、理論の登場、及び Monte Carlo 法、molecular dynamics 法等、計算機実験等の発展でその様相を一変させた<sup>(3)</sup>。

近年の発展の著しい特徴は、積分方程式の理論が実用的なものとなって来たことである。従って以下ではそれらの叙述から始めよう。

## 2. 1 単純液体における原子分布

同一種の  $N$  個の原子からなる体積  $V$  の系において原子の位置を  $r_1, r_2, \dots, r_N$ 、系のポテンシャルエネルギーを  $U$  とすれば  
一体密度は

$$\nu^{(1)}(r) = \rho(r) = \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i), \quad (2-1)$$

二体密度は

$$\nu^{(2)}(r, r') = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^N \delta(r - r_i) \delta(r' - r_j) \quad (2-2)$$

で表わされる。

任意の点  $r$  での平均密度を  $\rho$  とすれば

$$\begin{aligned} \rho &= \langle \nu^{(1)}(r) \rangle \\ &= \frac{\int \dots \int \exp \{ -U(r_1, r_2, \dots, r_N) / K_B T \} \sum \delta(r - r_i) dr_1 \dots dr_N}{\int \dots \int \exp \{ -U(r_1, r_2, \dots, r_N) / K_B T \} dr_1 \dots dr_N} \\ &= \frac{N \int \dots \int \exp \{ -U(r_1, r_2, \dots, r_N) / K_B T \} dr_2 \dots dr_N}{\int \dots \int \exp \{ -U(r_1, r_2, \dots, r_N) / K_B T \} dr_1 \dots dr_N}, \\ &= \frac{N}{V} \end{aligned} \quad (2-3)$$

この  $\rho$  が実験で観測される密度である。

(2-2) の平均をとると

$$\rho^{(2)}(r, r') = \frac{N(N-1) \int \dots \int \exp \{ -U(r, r', r_3, \dots, r_N) / K_B T \} dr_3 \dots dr_N}{\int \dots \int \exp \{ -U(r_1, r_2, \dots, r_N) / K_B T \} dr_1 \dots dr_N} \quad (2-4)$$

一般に

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N! \int \dots \int \exp(-U/K_B T) dr_{n+1} \dots dr_N}{(N-n)! \int \dots \int \exp(-U/K_B T) dr_1 \dots dr_N}$$

である。

液体の統計力学で最も重要な役割をになうのは二体分布関数  $\rho^{(2)}(r, r')$  で、 $\rho$  ほど直接の意味は持たないが、後で見るように X 線あるいは中性子線の回折実験から観測されるものである。

相互作用がない場合、(2-4) 式は  $U = 0$  から

$$\rho^{(2)}(r, r') = \rho^2(1 - 1/N)$$

となる。そこで、一般の場合

$$\rho^{(2)}(r, r') = \rho^2 g(r, r') \quad (2-5)$$

と置く。また液体は一様、等方的と考えると、 $r, r'$  に依存するより、むしろ  $r_{12} \equiv |r - r'|$  に関係する。従って、

$$\rho^{(2)}(r - r') = \rho^2 g(r_{12}) \quad (2-6)$$

とも書ける。 $g(r_{12})$  は動径分布関数、あるいは二体分布関数とよばれているもので、一つの原子が  $r$  のまわりの微小体積  $dv$  にあるとき、他の原子が  $r'$  のまわりの微小体積  $dv'$  に見出される確率である。

また希薄な密度の場合、二つの原子間ポテンシャルを  $\phi(r_{12})$  とすると、分布確率は Boltzmann 因子で与えられるので

$$\rho^{(2)}(r_{12}) \approx \rho^2 \exp\{-\beta \phi(r_{12})\}, \quad \beta \equiv 1/k_B T \quad (2-7)$$

とも書ける<sup>(4)</sup>。

## 2. 2 密度のゆらぎと相関関数<sup>(5)</sup>

液体状態における各原子は空間的、時間的に変動しているので微視的立場からは当然密度のゆらぎが存在する。従って密度のゆらぎと  $g(r)$  には何らかの関係式が成り立つはずである。まず始めに、この節でその関係式を導き出し、2. 3 節で実験で直接観測される構造因子との結び付きについて述べる。

大正準分布で粒子数のゆらぎは

$$\begin{aligned} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \\ &= \frac{1}{\beta^2} \left( \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2} \right)_{T, V}, \end{aligned} \quad (2-8)$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp\{\beta \mu N\}}{N! h^{3N}} \int d^N r d^N p \exp\{-\beta H\}$$

で与えられる。

$$PV = K_B T \ln \Xi,$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \frac{\langle N \rangle}{V} = \rho$$

を用いると (2-8) は

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N \rangle \rho K_B T \kappa_T \quad (2-9)$$

となる。ここで

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N}$$

は等温圧縮率である。

一方

$$\int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} = N$$

なので粒子数のゆらぎは

$$\begin{aligned} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle &= \\ \langle \int d\mathbf{r} \{ \rho(\mathbf{r}) - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \} \int d\mathbf{r}' \{ \rho(\mathbf{r}') - \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle \} \rangle \end{aligned}$$

とも書ける。

密度・密度相関関数を

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \langle \delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}') \rangle = \langle \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \rangle - \rho^2, \quad (2-10)$$



$$\delta \rho(r) = \rho(r) - \langle \rho(r) \rangle$$

と定義すると

$$\begin{aligned} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle &= \int dr \int dr' G(r, r') \\ &= V \int dr'' G(r'') \end{aligned} \quad (2-11)$$

を得る。ここで相関は距離だけの関数であることを用いた。

(2-9) と (2-11) より

$$\langle N \rangle \rho k_B T \kappa_T = V \int dr G(r) \quad (2-12)$$

となる。また (2-1), (2-2), (2-3), (2-4), (2-5) を利用すると

$$\begin{aligned} G(r, r') &= \langle \rho(r) \rho(r') \rangle - \rho^2 \\ &= \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r - r_i) \delta(r' - r_j) \rangle - \rho^2 \\ &= \rho \delta(r - r') + \rho^{(2)}(r, r') - \rho^2 \\ &= \rho \delta(r - r') + \rho^2 [g(r - r') - 1] \quad , \end{aligned} \quad (2-13)$$

ここで

$$h(r) \equiv g(r) - 1 \quad (2-14)$$

と相関関数  $h(r)$  を定義すると

$$G(r) = \rho \delta(r) + \rho^2 h(r) \quad (2-15)$$

となり、 $G(r)$  は自己相関の部分と他粒子との相関の部分から成り立っていることがわかる。

(2-12) 式に (2-15) を代入すると

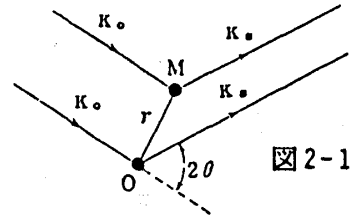
$$\begin{aligned} \rho k_B T \kappa_T &= 1 + \rho \int h(r) dr \\ &= 1 + \rho \int \{g(r) - 1\} dr \end{aligned} \quad (2-16)$$

が得られる。(2-16) 式は圧縮方程式と呼ばれる。以上の関係式により、液体状態における粒子数のゆらぎは動径分布関数  $g(r)$  と密接に関係していることがわかる。また  $g(r)$  を知ることで等温圧縮率という物理量が求まる。後で述べるように種々の物理量、熱力学量も、 $g(r)$  を用いて表現することができる。

## 2. 3

### X線（中性子線）散乱と構造因子<sup>(6)・(7)</sup>

液体状態における原子分布がたとえ乱れた無秩序なものであっても、互いに隣接する二つの原子間の距離は、どの隣接原子対を取ってみても、これらの原子間距離の平均値から著しい差を示すものは少ないであろうと考えられる。従って、隣接原子対からの散乱波の間にはある程度の干渉が起こりうるはずである。しかし、第二隣接層、第三隣接層と原子間距離が大きくなるに従って散乱波の位相差は変動が大きくなり干渉が起こりにくくなってくる。



いま図2-1のように原点  $O$  と、原点から  $r$  の距離にある点  $M$  に位置する原子により、 $K_0$  方向から入射したX線が  $K_s$  方向に散乱される弾性散乱を考えると

$$q \equiv K_s - K_0$$

$$q = |q| = 2K \sin \theta / 2, \quad K \equiv |K_0| = |K_s|.$$

点  $O$ 、点  $M$  で散乱されたX線の振幅をそれぞれ  $C_0(q)$ 、 $C_M(q)$  とすると

$$C_M(q) = C_0(q) e^{-i q \cdot r}$$

という関係が成り立ち、 $C_0(q) \equiv f(q)$  は原子散乱振幅で各元素で異なる。 $N$  個の原子から  $K_s$  方向に散乱されたX線の振幅は

$$A(q) = f(q) \sum_{i=1}^N e^{-i q \cdot r_i}$$

である。従って、 $K_s$  方向の散乱強度は原子がとりうる全ての分布について平均することにより

$$\begin{aligned}
 I(q) &= |A(q)|^2 = f^2(q) \left\langle \sum_i \sum_j e^{-i q \cdot (r_i - r_j)} \right\rangle \\
 &= f^2(q) \int dr \int dr' \left\langle \sum_{i,j} \delta(r - r_i) \delta(r' - r_j) e^{-i q \cdot (r - r')} \right\rangle
 \end{aligned}$$

で与えられる。(2-13) の二番目の式を使うと

$$\begin{aligned}
 I(q) &= f^2(q) \int dr \int dr' e^{-i q \cdot (r - r')} \{G(r - r') + \rho^2\} \\
 &= f^2(q) V \int dr'' e^{-i q \cdot r''} G(r'') + f^2(q) \rho^2 V^2 \delta(q)
 \end{aligned}$$

となる。最後の項は  $q = 0$  の時にのみ、要するに前方散乱 ( $\theta = 0$ ) の場合にのみ寄与するので通常無視し、

$$I(q) = f^2(q) V \int dr e^{-i q \cdot r} G(r)$$

と書く<sup>(5)</sup>。

一方、構造因子  $S(q)$  を

$$I(q) = N f^2(q) S(q) \quad (2-17)$$

と定義すると

$$S(q) = \frac{1}{\rho} \int dr e^{-i q \cdot r} G(r) \quad (2-18)$$

となり、(2-13) を用いると

$$S(q) = 1 + \rho \int dr e^{-i q \cdot r} \{g(r) - 1\} \quad (2-19)$$

$$S(q) = 1 + \rho h(q) \quad (2-20)$$

となる。ここで

$$h(q) = \int dr e^{-i q \cdot r} \{g(r) - 1\}$$

である。

また (2-19) は  $q \rightarrow 0$  で (2-16) と一致し

$$S(0) = 1 + \rho \int d\mathbf{r} \{g(\mathbf{r}) - 1\} = \rho K_B T \kappa_T$$

と、圧縮率を与える。

(2-17), (2-19) より実験で  $I(q)$  を測定し  $S(q)$  を求め、これを Fourier 変換することによって動径分布関数が求まることがわかる。また、(2-19) 式の  $g(r) - 1$  を (2-13) 式より  $G(r)$  で置き換え、Fourier 変換を施し、(2-10) を用いると

$$\rho \sum_{\mathbf{q}} S(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = V G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V \langle \delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}') \rangle \quad (2-21)$$

となり、構造因子と密度のゆらぎとの関係が得られる。

尚、中性子散乱の場合には X 線と異なり原子核によって散乱される。原子核の大きさは使用される中性子線の波長と比べ圧倒的に小さいので、散乱振幅  $f(q)$  は  $q$  に無関係となり、 $f(q) = b$  と置ける。 $b$  は散乱長と呼ばれ、それぞれの原子核によって固有の値をとるので、 $S(q)$  を求めるには中性子の散乱が便利である。

## 2. 4 Ornstein-Zernike 方程式と Percus-Yevick および Hyper-Netted-Chain 近似

動径分布関数  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は  $\mathbf{r}$  点にある原子からみて  $\mathbf{r}'$  点に他の原子を見出す確率を表わすものであるが

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty \quad \text{では}$$

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1$$

という性質を持っている。従って (2-14) で導入した相関関数  $h(\mathbf{r})$  は

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty \quad \text{で}$$

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0$$

となる。これは  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$  で  $\mathbf{r}$  点と  $\mathbf{r}'$  点との原子間にはまったく相関がないことを意味する。

一般に相関がある場合には、相関関数は二つの項から成り立っていると考えられる。その第一は直接の相関関数を表わす直接相関関数  $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  である。これは短範囲の相関である。その第二は他の粒子を通しての間接的な相関である。従って、全相関関数は

$$h(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho \int C(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') h(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' \quad (2-22)$$

と書くことができる。図式的には図2-2のように表わせる。

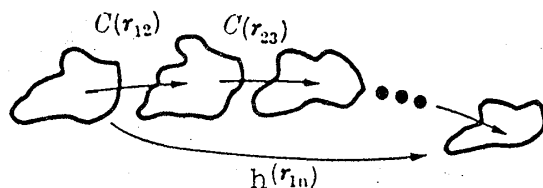


図2-2 Schematic diagram to illustrate the difference between the total correlation function  $h(r)$  (which can be long-range) and the direct correlation function  $C(r)$  (which is short-range).

(2-22)に Fourier 変換を施すと

$$C(q) = \frac{h(q)}{1 + \rho h(q)} \quad (2-23)$$

を得る。(2-22)あるいは(2-23)を Ornstein-Zernike の方程式と呼ぶ。

Ornstein-Zernike 方程式は厳密な式であるが閉じていない。従って  $C(r)$  と  $h(r)$  を結び付ける近似が必要となる。よく知られた近似として、Percus-Yevick (PY) 近似と Hyper-Netted-Chain (HNC) 近似がある<sup>(8)</sup>。

これらの近似はクラスター展開の解析に基づいており、数学的にははっきりしているが物理的には明確ではない<sup>(9)</sup>。以下では多少粗っぽい物理的イメージをえがきやすい導出を試みた。

(2-7) より希薄な密度の場合には

$$g(r) \simeq \exp\{-\beta \phi(r)\} \quad (2-24)$$

となる。 $\phi(r)$  は二原子間の真のポテンシャルなので直接相関が重要であることを示している。

一方 Ornstein-Zernike 方程式を密度に関して展開すると

$$\begin{aligned} h(r_{12}) &= C(r_{12}) + \rho \int C(r_{13}) h(r_{23}) d\mathbf{r}_3 \\ &= C(r_{12}) + \rho \int C(r_{13}) [C(r_{23}) + \rho \int C(r_{34}) h(r_{24}) d\mathbf{r}_4] d\mathbf{r}_3 \\ &\simeq C(r_{12}) + \rho \gamma \end{aligned} \quad (2-25)$$

を得る。

また、希薄密度での  $g(r)$ 、(2-24) 式に対する補正としては間接相互作用の効果がきいてくると考えられるので

$$g(r) = \exp\{-\beta\phi(r)\} (1 + \rho\gamma) \quad (2-26)$$

と置くと、(2-25), (2-26) より

$$\begin{aligned} C(r) &= h(r) - \rho\gamma \\ &= g(r) - 1 - \rho\gamma \\ &= g(r) [1 - \exp\{\beta\phi(r)\}] \end{aligned} \quad (2-27)$$

を得る。これを Ornstein-Zernike の方程式、(2-22) に代入すると

$$g(r) \exp\{\beta\phi(r)\} =$$

$$1 + \rho \int g(r') [1 - \exp\{\beta\phi(r')\}] [g(r-r') - 1] dr' \quad (2-28)$$

が得られる。(2-27) が Percus-Yevick 近似、(2-28) が Percus-Yevick の積分方程式である。

ここでは粗っぽい導き出し方をしたが (2-27) の妥当性は集団座標の理論に基づいた計算、あるいは functional differentiation を用いての計算からも示せる<sup>(4)</sup>。

一方 (2-27) より

$$g(r) - C(r) = g(r) \exp\{\beta\phi(r)\}$$

$$\log [1 + h(r) - C(r)] = \log [g(r)] + \beta\phi(r) ,$$

$h(r) - C(r) < 1$  の場合には左辺を展開し

$$h(r) - C(r) = \log [g(r)] + \beta\phi(r)$$

を得る。すなわち

$$C(r) = g(r) - 1 - \log [g(r)] - \beta\phi(r) \quad (2-29)$$

である。これを Ornstein-Zernike の式、(2-22) に代入すると

$$\log [g(r) \exp \{\beta \phi(r)\}] =$$

$$\rho \int [g(r') - 1 - \log(g(r')) - \beta \phi(r')] [g(r-r') - 1] dr'$$

(2-30)

が得られる。(2-29) が HNC 近似、(2-30) が HNC 方程式である。

## 2. 5 熱力学関数と分布関数

液体の構造を理解するうえで必要な分布関数は 2. 1 節で導入され、2. 3 節ではこれが散乱実験とどう結び付いているかを見てきた。ここでは分布関数の有効性を知るため、熱力学との関係を検討する。

### a. 内部エネルギー

N 個の粒子系のポテンシャルエネルギーを U とすると分配関数は

$$\begin{aligned} Z_N &= \left( \frac{2\pi m K_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{1}{N!} \int \exp \{-\beta U\} d^N r \\ &= \left( \frac{2\pi m K_B T}{h^2} \right)^{3N/2} Q_N \end{aligned}$$

で与えられる。従って内部エネルギーは

$$F = -K_B T \log Z_N$$

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)$$

より

$$E = \frac{3N K_B T}{2} + \frac{\int U \exp \{-\beta U\} d^N r}{\int \exp \{-\beta U\} d^N r}$$

である。

$$U = \sum_{i,j} \phi(r_{ij}) \quad , \quad r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

だとすると

$$E = \frac{3 N K_B T}{2} + \frac{N(N-1)}{2} \frac{\int \phi(r_1, r_2) \exp\{-\beta U\} d^N r}{\int \exp\{-\beta U\} d^N r}$$

となり、(2-4)、(2-6) を用いると

$$E = \frac{3 N K_B T}{2} + \frac{N^2}{2 V} \int \phi(r) g(r) d r$$

を得る。この式より  $\phi(r)$  と  $g(r)$  がわかれば液体の内部エネルギーを計算できることがわかる。

また定積比熱は

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{3 N K_B}{2} + \frac{N^2}{2 V} \int \phi(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} d r$$

から求めることができる。

## b. 状態方程式

圧力は

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = K_B T \left( \frac{\partial \log Q_N}{\partial V} \right)_T \quad (2-32)$$

から計算される。従って

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \int \dots \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} d r_1 \dots d r_N$$

を  $V$  で微分しなければならない。 $N$  重積分を微分するのはめんどくさいが次のような方法でされられる<sup>(8)</sup>。 $N$  個の原子は一辺の長さ  $V^{1/3}$  の立方体の中に入っているとする。変数  $\mathbf{r}'$  を  $\mathbf{r} = V^{1/3} \mathbf{r}'$  によって導入すると



$$Q_N = \frac{V^N}{N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(V^{1/3}r'_1, \dots, V^{1/3}r'_N)} dr'_1 \dots dr'_N$$

$$\left(\frac{\partial Q_N}{\partial V}\right)_T = \frac{N}{V} Q_N - \frac{\beta V^N}{N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 \frac{\partial U}{\partial V} e^{-\beta U} dr'_1 \dots dr'_N$$

ここで

$$\frac{\partial U(V^{1/3}r'_1, \dots, V^{1/3}r'_N)}{\partial V} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial r'_i}{\partial V} \nabla_{r'_i} U$$

である。

(2-31), (2-4), (2-6) を用いると

$$\left(\frac{\partial Q_N}{\partial V}\right)_T = Q_N \left[ \frac{N}{V} - \frac{1}{6 K_B T} \frac{N^2}{V^2} \int_0^\infty r \frac{d\phi(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr \right]$$

となる。従って (2-32) より

$$\frac{P V}{N K_B T} = 1 - \frac{2\pi N}{3 K_B T V} \int_0^\infty \frac{d\phi(r)}{dr} g(r) r^3 dr \quad (2-33)$$

この式をビリアル方程式、あるいは圧力方程式と呼ぶ。ここでも  $\phi(r)$  と  $g(r)$  を知るにより状態方程式が求まる。

## 2. 6 剛体球モデルとPY方程式

液体の物性を論ずるには、液体における原子間ポテンシャルに関する知識を必要とすることはいうまでもない。これまでの議論より散乱実験から二体分布関数  $g(r)$  を求め、これを PY 方程式、あるいは HNC 方程式に適用することにより、原子間のポテンシャルを導き出すことが考えられる。しかし液体金属の場合には密度の高い電子ガスの中でイオンが無秩序に分布していると考えられるかなり複雑な系なので、ポテンシャルを量的に高い精度で導き出すことは PY 方程式や HNC 方程式の持つ近似の度合いから考えて必ずしも適切ではないといえる<sup>(6)</sup>。むしろポテンシャルを仮定して逆の道を辿り、実験的に得られた  $g(r)$  や  $S(q)$  を再現できるかどうかを検算することによって仮定されたポテンシャルの妥当性を調べるのが望ましい。

原子間ポテンシャルとして一番簡単なものは次式で与えられる剛体球ポテンシャルであろう。

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \infty, & r < \sigma \\ &= 0, & r \geq \sigma\end{aligned}\quad (2-34)$$

ここで  $\phi(r)$  は二体間のポテンシャル、 $\sigma$  は剛体球の直径である。

このようなポテンシャルを使い Wertheim<sup>(10)</sup> と Thiele<sup>(11)</sup> は Percus-Yevick 方程式 (2-28) に対して厳密解を求めた。

$$y(r) \equiv \exp\{\beta\phi(r)\} g(r)$$

とすると、(2-27)、(2-28) は

$$C(r) = y(r) [\exp\{-\beta\phi(r)\} - 1]$$

$$y(r) = 1 + \rho \int [e^{-\beta\phi(r')} - 1] y(r') [e^{-\beta\phi(r-r')} y(r-r') - 1] dr' \quad (2-35)$$

と書ける。ポテンシャル (2-34) を代入すると

$$y(r) = 1 + \rho \int_{r' < \sigma} y(r') dr' - \rho \int_{\substack{r' < \sigma \\ |r-r'| > \sigma}} y(r') y(r-r') dr'$$

となる。この積分方程式は長い計算の後<sup>(12)</sup>

$$y(r) = \frac{1}{(\eta - 1)^4} [(1+2\eta)^2 - 6\eta(1+\eta/2)^2(r/\sigma) + \eta/2(1+2\eta)^2(r/\sigma)^3] \quad (2-36)$$

となる。ここで  $\eta$  は充填率で

$$\eta \equiv \frac{4\pi\rho}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{1}{6} \pi \rho \sigma^3$$

で与えられる。

従って、剛体球モデルに対して直接相関関数は

$$C(r) = \frac{-1}{(\eta - 1)^4} [(1+2\eta)^2 - 6\eta(1+\eta/2)^2(r/\sigma) + \eta/2(1+2\eta)^2(r/\sigma)^3] \quad , \quad r < \sigma$$

$$= 0 \quad , \quad r \geq \sigma \quad (2-37)$$

と  $\eta$  の関数として表わすことができる。

剛体球モデルに対する構造因子は (2-20) と (2-23) から得られる

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho C(q)}$$

より求まる。ここで  $C(q)$  は (2-37) の Fourier 変換である。

融点に近い温度における単純な金属液体の実験的に求めた  $S(q)$  は  $\eta = 0.45 \sim 0.46$  ととるとき剛体球モデルによる  $S(q)$  とよく一致する<sup>(6)</sup>。

次に剛体球を用いた Percus-Yevick の式から状態方程式を導き出してみよう。

圧力方程式 (2-33) において剛体球ポテンシャル (2-34) を用いると

$$r \frac{d\phi(r)}{dr} g(r) = \frac{d\phi}{dr} r y(r) e^{-\beta\phi(r)}$$

$$= -K_B T r y(r) \frac{d}{dr} e^{-\beta\phi(r)}$$

$$= -K_B T r y(r) \delta(r - \sigma)$$

なので

$$\frac{PV}{NK_B T} = 1 - \frac{2\pi N}{3K_B T V} \int r \frac{d\phi}{dr} g(r) r^2 dr$$

$$= 1 + 4\eta y(\sigma)$$

$$= 1 + 4\eta g(\sigma)$$

を得る。 $y(\sigma)$  に (2-36) を使うと

$$\frac{PV}{NK_B T} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}$$

となる。これが圧力方程式から計算した剛体球モデルの状態方程式である。

一方、圧縮方程式 (2-16) から出発すると

$$\frac{PV}{N K_B T} = \frac{(1 + \eta + \eta^2)}{(1 - \eta)^3} \quad (2-38)$$

が得られる<sup>(6)</sup>。近似が含まれていなければ両式は一致するはずであるが近似の影響によりその差が出ている。後者の方がより一般性が高いことが知られている<sup>(3)</sup>。

また Carnahan と Starling<sup>(12)</sup> は剛体球系に対して Molecular dynamics 方法の結果と最もよく一致する経験式として次式を与えた。

$$\frac{PV}{N K_B T} = \frac{(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{(1 - \eta)^3}$$

この式は実用的な目的でよく使われるものの一つである。

## 2. 7 Mean Spherical Model (MSM)

後で我々の計算が基づくことになる MSM は液体論、溶液論で広く使われている。この近似は歴史的には Ising 模型 → 格子気体 → hard-core を有する格子気体 → hard core を有する分子からなる continuum fluid といった道筋で導入されたものであり、理論的にははっきりしている。

Lebowitz と Percus<sup>(13)</sup>によって導入された MSM は以下のように表現される。

$$1) \quad \text{Ornstein-Zernike の方程式} \quad (2-39a)$$

$$2) \quad g(r) = 0 \quad ; \quad r < \sigma \quad (2-39b)$$

$$3) \quad C(r) = -\beta \phi(r) \quad ; \quad r > \sigma \quad (2-39c)$$

MSM は剛体球モデルの場合には Percus-Yevick 方程式 (2-28) と一致する。

条件式 (2-39b) は、剛体球系に対しては厳密に成り立つ式である。

条件式 (2-39c) は正確には多粒子の効果を考慮したときの force equation に Random Phase Approximation 近似を適用して導かねばならない。しかし、次の方法で簡単に導ける。Percus-Yevick 近似 (2-27)

$$C(r) = g(r) [1 - \exp\{\phi(r)/K_B T\}]$$

において、 $r$  の大きい範囲では  $g(r) \rightarrow 1$ 、また

$$\frac{\phi(r)}{K_B T} < 1$$

となるから

$$C(r) \approx \frac{-\phi(r)}{K_B T} \quad (2-40)$$

である。従って、 $r$  の大きい範囲では  $C(r)$  は原子間ポテンシャルの形を示唆することになる。

### 第三章 多成分液体の統計力学

#### 3. 1 多成分液体の分布関数、構造因子、Ornstein-Zernike 方程式

分子性液体や、単純金属液体における構造はどちらかというとなら無秩序分布をとる剛体球モデルによる構造因子を用いて一応近似できる場合が多い。しかし、一般に、我々の研究対象となる二元液体合金のような多成分系になると単純に剛体球モデルによって近似することはできない。この章では多成分系、特に二成分液体の構造をどのようにして扱うかを検討する。物理的に考えて、多成分系になったからといって、一成分系の跡形が全く失われてしまうとは考えられない。粗っぽくいえば多成分系は一成分系を一般化したものである。従ってこれから展開する議論は前章と対応させながら行なうことにする。また、ここから先は特に断わらない限り二成分系について議論する。

まず始めに二体分布関数は  $r$  点の  $\alpha$  粒子  $r'$  点の  $\beta$  粒子に対して

$$\rho_{\alpha\beta}(r, r') = \frac{N_\alpha}{V} \frac{N_\beta}{V} g_{\alpha\beta}(r, r')$$

と書けるであろう。ここで  $\alpha, \beta$  は成分を区別する添え字 ( $\alpha, \beta = 1, 2$ ) で  $\alpha = \beta$  のとき一成分系の場合、(2-1) に帰着する。  $N_\alpha, N_\beta$  はそれぞれ  $\alpha, \beta$  成分の粒子数である。

実験にかかる部分構造因子は (2-19) と対応させて

$$S_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} + \rho (c_{\alpha} c_{\beta})^{1/2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} [g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - 1] \quad (3-1)$$

で定義される。ここで

$$c_{\alpha} = \frac{N_{\alpha}}{N}, \quad c_{\beta} = \frac{N_{\beta}}{N}$$

は濃度でありまた

$$N = N_{\alpha} + N_{\beta}$$

は全粒子数である。(3-1) はしばしば Ashcroft-Langreth の構造因子とも呼ばれる<sup>(15)</sup>。

(3-1) を Fourier 変換することにより

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - 1 = \frac{1}{(N_{\alpha} N_{\beta})^{1/2}} \sum_{\mathbf{q}} [S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \delta_{\alpha\beta}] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

が得られる。また

$$h_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \equiv g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - 1$$

で相関関数  $h_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  を (2-14) と同様に定義する。

Ornstein-Zernike の方程式は (2-22) と対応させて

$$h_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = C_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \int d\mathbf{r}' C_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}') h_{\gamma\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (3-2)$$

と書ける。ここで

$$\rho_{\gamma} = \frac{N_{\gamma}}{V}; \quad \gamma = 1, 2$$

は  $\gamma$  成分の密度である。

(3-2) に Fourier 変換を施すと

$$h_{\alpha\beta}(q) = C_{\alpha\beta}(q) + \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} C_{\alpha\gamma}(q) h_{\gamma\beta}(q) \quad (3-3)$$

を得る。

### 3. 2 二元液体の構造と散乱実験

一成分液体の場合、原理的には (2-17), (2-19) より一回の実験で構造因子と動径分布関数を求めることが可能であった。二成分系の場合には  $f_1(q)$ 、 $f_2(q)$  をそれぞれ原子 1、2 の原子散乱振幅とすれば平均の構造因子は

$$S(q) = \frac{I(q)}{N f^2} = \frac{c_1^2 f_1^2 S_{11} + 2 c_1 c_2 f_1 f_2 S_{12} + c_2^2 f_2^2 S_{22}}{(c_1 f_1 + c_2 f_2)^2}$$

で与えられる<sup>(6)</sup>。

実験にかかるのは平均の  $S(q)$  であるので、ただ一回の実験で系の完全な情報は得られない。あるいは言葉を変えていえば、独立な構造因子が三個あるので、三回の独立な実験結果を必要とする。この意味で液体状態における原子分布を知る手段としては X 線散乱実験より中性子散乱実験の方が適当である。何故なら同位体元素の原子核の散乱長がみな異なることを利用し、同じ組成の系に対し、三回同様な実験を行なうことによって二元系液体の構造の完全な情報を引き出すことが可能になるからである。

### 3. 3 Bhatia-Thornton の部分構造因子

二種類の原子 1 及び 2 からなる液体の構造を論ずるには原子 1 のまわりにくる原子 1 の分布確率を示す部分動径分布関数  $g_{11}(r)$ 、原子 2 の分布確率を示す部分動径分布関数  $g_{12}(r)$ 、同じように原子 2 のまわりにおける部分動径分布関数  $g_{22}(r)$  および  $g_{21}(r) = g_{12}(r)$  を、あるいはこれらの Fourier 変換である  $S_{11}(q)$ 、 $S_{12}(q)$ 、 $S_{22}(q)$ 、 $S_{21}(q) = S_{12}(q)$  を知ることが必要である。

部分構造因子  $S_{\alpha\beta}(q)$  は密度のゆらぎの相関と (2-21) に対応して

$$\langle \delta \rho_{\alpha}(r) \delta \rho_{\beta}(r') \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} (\rho_{\alpha} \rho_{\beta})^{1/2} S_{\alpha\beta}(q) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (3-4)$$

という関係にある。ここで

$$\begin{aligned}\delta \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) &= \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) - \langle \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) - \frac{N_{\alpha}}{V}\end{aligned}\quad (3-5)$$

である。

二元液体合金の構造について論ずる場合 Bhatia-Thornton<sup>(16)</sup> の部分構造因子がよく使われる。Bhatia-Thornton の記述法では、 $S_{11}$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{21} = S_{12}$ 、 $S_{22}$  の線形結合である Number-Number 構造因子  $S_{NN}(\mathbf{q})$ 、Concentration-Concentration 構造因子  $S_{CC}(\mathbf{q})$ 、Number-Concentration 構造因子  $S_{NC}(\mathbf{q})$  によって構造を記述する。これらはそれぞれ粒子数のゆらぎ、濃度のゆらぎ、粒子数と濃度のゆらぎの相関を与えるものである。以下でこれらが  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  とどのような関係にあるのかを示す。

a. Number-Number 構造因子、 $S_{NN}(\mathbf{q})$

$\mathbf{r}$  点での粒子数密度のゆらぎは

$$\delta \rho_N(\mathbf{r}) = \rho_N(\mathbf{r}) - \langle \rho_N(\mathbf{r}) \rangle$$

で与えられる。ここで

$$\begin{aligned}\rho_N(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) \\ \langle \rho_N(\mathbf{r}) \rangle &= \sum_{\alpha} \langle \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{\alpha} \frac{N_{\alpha}}{V}\end{aligned}$$

である。 $S_{NN}(\mathbf{q})$  を (2-21) と対応させて

$$\langle \delta \rho_N(\mathbf{r}) \delta \rho_N(\mathbf{r}') \rangle \equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \rho S_{NN}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (3-6)$$

で定義しよう。

一方

$$\begin{aligned}\delta \rho_N(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} \left( \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) - \frac{N_{\alpha}}{V} \right) \\ &= \sum_{\alpha} \delta \rho_{\alpha}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

なので



$$\langle \delta \rho_N(\mathbf{r}) \delta \rho_N(\mathbf{r}') \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \delta \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\beta}(\mathbf{r}') \rangle$$

(3-4) を代入し、定義式 (3-6) と比較すると

$$S_{NN}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha, \beta} (c_{\alpha} c_{\beta})^{1/2} S_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$$

を得る。

#### b. Concentration-Concentration 構造因子、 $S_{cc}(\mathbf{q})$

粒子のまざりぐあいを示す量として

$$\rho_c(\mathbf{r}) \equiv c_1 \rho_2(\mathbf{r}) - c_2 \rho_1(\mathbf{r}) \quad (3-7)$$

を定義する。粒子 1、2 が完全にランダムな分布をとるならば  $c_{\alpha} = N_{\alpha} / N$  ,  
 $\rho_{\alpha} = N_{\alpha} / V$  より  $\rho_c = 0$  となる。また、

なので

$$\langle \rho_c(\mathbf{r}) \rangle = c_1 \langle \rho_2(\mathbf{r}) \rangle - c_2 \langle \rho_1(\mathbf{r}) \rangle$$

$$= c_1 \frac{N_2}{V} - c_2 \frac{N_1}{V} = 0$$

$$\delta \rho_c(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) - \langle \rho_c(\mathbf{r}) \rangle = \rho_c(\mathbf{r}) \quad (3-8)$$

である。

また、(2-21) と対応させて

$$\langle \delta \rho_c(\mathbf{r}) \delta \rho_c(\mathbf{r}') \rangle \equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \rho S_{cc}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (3-9)$$

で  $S_{cc}(\mathbf{q})$  を定義する。(3-8), (3-7) より

$$\begin{aligned} \langle \delta \rho_c(\mathbf{r}) \delta \rho_c(\mathbf{r}') \rangle &= \langle \rho_c(\mathbf{r}) \rho_c(\mathbf{r}') \rangle \\ &= c_1^2 \langle \rho_2(\mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r}') \rangle + c_2^2 \langle \rho_1(\mathbf{r}) \rho_1(\mathbf{r}') \rangle \\ &\quad - 2 c_1 c_2 \langle \rho_1(\mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r}') \rangle \end{aligned} \quad (3-10)$$

ここで

$$\langle \rho_1(\mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r}') \rangle = \langle \rho_2(\mathbf{r}) \rho_1(\mathbf{r}') \rangle,$$

すなわち相関は距離の関数であることを利用した。

一方、(3-4) は (3-5) を使うと

$$\langle \rho_\alpha(\mathbf{r}) \rho_\beta(\mathbf{r}') \rangle = \rho_\alpha \rho_\beta + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} (\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}.$$

とも書けるので、これを用いると (3-10) は

$$\begin{aligned} \langle \delta \rho_c(\mathbf{r}) \delta \rho_c(\mathbf{r}') \rangle = & \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} [c_1^2 \rho c_2 S_{22}(\mathbf{q}) + c_2^2 \rho c_1 S_{11}(\mathbf{q}) \\ & - 2 c_1 c_2 \rho (c_1 c_2)^{1/2} S_{12}(\mathbf{q})] e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \end{aligned}$$

となる。定義式 (3-9) と比較すると

$$S_{cc}(\mathbf{q}) = c_1 c_2 [c_1 S_{22}(\mathbf{q}) + c_2 S_{11}(\mathbf{q}) - 2(c_1 c_2)^{1/2} S_{12}(\mathbf{q})]$$

を得る。

### c. Number-Concentration 構造因子、 $S_{NC}(\mathbf{q})$

前節 a, b と同様な方法で  $S_{NC}(\mathbf{q})$  を

$$\langle \delta \rho_N(\mathbf{r}) \delta \rho_c(\mathbf{r}') \rangle \equiv \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \rho S_{NC}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}.$$

と定義すると数行の計算の後

$$S_{NC}(\mathbf{q}) = c_1 c_2 [S_{11}(\mathbf{q}) - S_{22}(\mathbf{q}) + (c_2 - c_1)(c_1 c_2)^{1/2} S_{12}(\mathbf{q})]$$

を得る。

a, b, c の結果をまとめて行列形式で書くと

$$\begin{pmatrix} S_{NN} \\ S_{CC} \\ \frac{c_1 c_2}{S_{NC}} \\ c_1 c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & 2(c_1 c_2)^{1/2} \\ c_2 & c_1 & -2(c_1 c_2)^{1/2} \\ 1 & -1 & (c_2 - c_1)(c_1 c_2)^{1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{12} \end{pmatrix} \quad (3-11)$$

となる。

二成分系の構造を記述する場合、Ashcroft-Langreth の構造因子を用いようが Bhatia-Thornton の構造因子を用いようが結果は同じである。さらに、直接相関関数は Ornstein-Zernike 方程式を通して、粒子数や濃度のゆらぎの相関を示す Bhatia-Thornton の構造因子と密接に結び付いている。以下でこの関係を明らかにしよう。

Ornstein-Zernike の方程式 (3-3) に  $(\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2}$  を掛けると

$$(\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} h_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = (\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} C_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + \sum_\gamma (\rho_\alpha \rho_\gamma)^{1/2} C_{\alpha\gamma}(\mathbf{q}) (\rho_\gamma \rho_\beta)^{1/2} h_{\gamma\beta}(\mathbf{q}) \quad (3-12)$$

となる。

(2-20) に対応させて

$$\hat{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \equiv (\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} h_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \delta_{\alpha\beta} \quad (3-13)$$

と置く。また

$$\hat{C}_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \equiv (\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} C_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$$

とすると (3-12) 式は

$$\hat{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \hat{C}_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + \sum_\gamma \hat{C}_{\alpha\gamma}(\mathbf{q}) \hat{H}_{\gamma\beta}(\mathbf{q})$$

となる。行列形式で書くと

$$\begin{aligned} \hat{H}(\mathbf{q}) &= \hat{C}(\mathbf{q}) + \hat{C}(\mathbf{q}) \hat{H}(\mathbf{q}) \\ \hat{H}(\mathbf{q}) &= [\hat{I} - \hat{C}(\mathbf{q})]^{-1} \hat{C}(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (3-14)$$

となり、これは (2-23) に対応する。

二成分系では

$$\hat{I} - \hat{C}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} 1 - \rho_1 C_{11}(\mathbf{q}) & -(\rho_1 \rho_2)^{1/2} C_{12}(\mathbf{q}) \\ -(\rho_1 \rho_2)^{1/2} C_{21}(\mathbf{q}) & 1 - \rho_2 C_{22}(\mathbf{q}) \end{pmatrix}$$

なので

$$[\hat{I} - \hat{C}(q)]^{-1} = \det[\hat{I} - \hat{C}(q)]^{-1} \begin{pmatrix} 1 - \rho_2 C_{22}(q) & (\rho_1 \rho_2)^{1/2} C_{21}(q) \\ (\rho_1 \rho_2)^{1/2} C_{12}(q) & 1 - \rho_1 C_{11}(q) \end{pmatrix}$$

となる。一方、(3-13) を行列形式で

$$\hat{H}(q) = \hat{S}(q) - \hat{I}$$

と書き、(3-14) と組み合わせると

$$\hat{S}(q) = [\hat{I} - \hat{C}(q)]^{-1}$$

が得られる。従って

$$\begin{pmatrix} S_{11}(q) \\ S_{22}(q) \\ S_{12}(q) \end{pmatrix} = [\det(\hat{I} - \hat{C}(q))]^{-1} \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\rho_2 C_{22}(q) \\ -\rho_1 C_{11}(q) \\ (\rho_1 \rho_2)^{1/2} C_{12}(q) \end{pmatrix} \right\}$$

である。これを (3-11) に使うと

$$\begin{pmatrix} S_{NN}(q) \\ \frac{S_{CC}(q)}{C_1 C_2} \\ \frac{C_1 C_2}{S_{NC}(q)} \\ C_1 C_2 \end{pmatrix} = [\det(\hat{I} - \hat{C}(q))]^{-1} \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \rho \begin{pmatrix} C_1 C_2 C_{22}(q) + C_1 C_2 C_{11}(q) - 2 C_1 C_2 C_{12}(q) \\ C_2^2 C_{22}(q) + C_1^2 C_{11}(q) + 2 C_1 C_2 C_{12}(q) \\ C_2 C_{22}(q) - C_1 C_{11}(q) - (C_2 - C_1) C_{12}(q) \end{pmatrix} \right\} \quad (3-15)$$

となり、Bhatia-Thornton の構造因子と直接相関関数との関係式が得られる。

### 3. 4 多成分液体における MSM

前でも述べたようにただ一回の実験から求まる平均の  $S(q)$  より三個の独立な  $g_{\alpha\beta}(r)$  を求めるのは不可能である。それゆえ、適当な原子間ポテンシャルを仮定し、理論的に部分構造因子  $S_{11}$ ,  $S_{12} = S_{21}$ ,  $S_{22}$  を算出し、これを合成して平均の  $S(q)$  を求め、実験結果と比較するのが一般的なやり方である。

2.7節ではこういうアプローチに対してかなりよく用いられている MSM を導入した。この節ではこの近似を一般化する。

単純液体金属、合金の構造や熱力学の理論的計算において、剛体球系や剛体球混合系が基準系としてよく使われる。これらの液体金属、合金系では伝導電子の海の中を陽イオンが動きまわっていると考えられ、イオン間の有効相互作用は近距離ではコア電子間のクーロン反発力およびパウリ原理のため強い斥力となり、遠距離では伝導電子による screening 効果のため直接的クーロン相互作用が大部分打ち消されている<sup>(7)</sup>。剛体球モデルが構造、熱力学的性質をうまく記述できるのは有効イオン間相互作用の強い斥力部分がこれらの系で本質的な役割を演じているからである。

ところが、我々が後程扱うことになるある種の液体合金においては一方の原子から他方の原子への電荷移動がおこり、電子の海の中を陽イオンと陰イオンが動きまわっているような状況が生じている。このようなイオン性液体合金を記述するには明らかに中性の剛体球系は不適當であり、陽イオンと陰イオンの存在を考慮した荷電剛体球モデルが適當である。

以下では、始めに各種の物性、たとえば混合熱、電気抵抗、帯磁率などに対して単調な組成依存性をもつ合金液体の構造をかなりよく再現する中性剛体球混合系を紹介し、次いでイオン性液体合金を記述する模型について述べる。

#### a. 中性剛体球モデルの一般解

Lebowitz<sup>(17)</sup> は多成分系 (m 成分) における Percus-Yevick 方程式<sup>(6)</sup>

$$g_{ij}(r) - 1 = C_{ij}(r) + \sum_{k=1}^m \rho_k \int [g_{ik}(r') - 1] C_{kj}(|r' - r|) dr'$$

を剛体球ポテンシャル

$$\begin{aligned} \phi_{ij}(r) &= \infty, & r < \sigma_{ij} \\ &= 0, & r > \sigma_{ij} \end{aligned}$$

を使って解析的に解いた。ここで

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$$

$\sigma_i, \sigma_j$  は剛体球の直径である。

系に対する状態方程式は

$$P/K_B T = \left\{ \left[ \sum_{i=1}^m \rho_i \right] [1 + \xi + \xi^2] - 18 \sum_{i,j} \eta_i \eta_j (\sigma_i - \sigma_j)^2 / \pi \right. \\ \left. \times [2 \sigma_{ij} + \sigma_i \sigma_j (\sum_k \eta_k \sigma_k^2)] \right\} (1 - \eta)^{-3} \quad (3-16)$$

ここで

$$\xi = \sum_k \eta_k \sigma_k^3, \quad \eta_k = \pi \rho_k / 6$$

である。(3-16) 式は Wertheim<sup>(10)</sup> と Thiele<sup>(11)</sup> によって得られた (2-38) を拡張したものである。

#### b. Charged Hard Sphere 系

Waisman と Lebowitz<sup>(12)</sup> は原子間ポテンシャルとして

$$\phi_{ij}(r) = \infty, \quad r < \sigma$$

$$= e_i e_j / \epsilon r, \quad r > \sigma$$

を使い、MSM (2-39) を採用することによって以下の解を得た。尚、上式で  $e_i$ 、 $e_j$  は電荷、 $\epsilon$  は誘電率である。

また直接相関関数に対しては

$$C_{ij}(r) = C(r, \xi, \beta) - \frac{\beta e_i e_j}{\epsilon \sigma} \left( 2B - \frac{B^2 r}{\sigma} \right) \quad r < \sigma$$

$$= -\beta e_i e_j / \epsilon r \quad r > \sigma$$

を得た。ここで

$$\beta = (K_B T)^{-1}$$

$$\xi = \pi \rho \sigma^3 / 6 = \pi (\rho_1 + \rho_2 + \dots + \rho_m) \sigma^3 / 6$$

$$B = [x^2 + x - x(1 + 2x)^{1/2}] / x^2$$

$$x^2 = \kappa^2 \sigma^2 = [4 \pi \beta \sum_i \rho_i e_i^2] \sigma^2 / \epsilon$$

で、 $\kappa$  は Debye 長の逆数である。また  $C(r, \xi, \beta)$  は Wertheim<sup>(10)</sup> と Thiele<sup>(11)</sup> によって得られた中性剛体球の直接相関関数 (2-37) である。

一方、Helmholtz の自由エネルギーは

$$\beta F(x, \beta, \xi) = \beta F_0(\xi, \beta) - \frac{1}{12 \pi \sigma^3} [3x^2 + 6x + 2 - 2(1 + 2x)^{3/2}]$$

で与えられ、 $F_0(\xi, \beta)$  は中性剛体球系での PY-MSM Helmholtz 自由エネルギーである。

### c. Hard-Sphere-Yukawa 系

Waisman<sup>(12)</sup> は原子間ポテンシャルとして

$$\begin{aligned} \phi_{ij}(r) &= \infty & r < \sigma \\ &= A \exp \{-\kappa r\} / r & r > \sigma \end{aligned}$$

を用い、MSM で次のような解を得ている。

$$-x C(x) = \beta \epsilon \omega \left[ \frac{(1 - e^{-zx})}{z} + \frac{\omega(\cosh zx - 1)}{2 z^2 e^z} \right], \quad x < 1$$

$$x C(x) = \beta \epsilon e^{-z(x-1)}, \quad x > 1$$

(3-17)

ここで

$$x = r / \sigma$$

$$z = \kappa \sigma$$

$$\varepsilon = A e^{-z} / \sigma$$

である。また  $\omega$  は

$$\left[ 1 + \frac{\omega}{2z} (1 - e^{-z}) \right]^4 = \frac{\omega}{12\theta} \left[ z - \frac{\omega}{2e^z} \right]$$

$$\theta = \beta \varepsilon \xi, \quad \xi = \pi \rho \sigma^3 / 6$$

を解いて得られる値である。

また、単位体積当たりの Helmholtz の自由エネルギーに対して

$$\beta F(\xi, \beta \varepsilon) = \beta F_0(\xi) - \frac{3}{\pi \sigma^3} \int_0^\theta \omega(\theta') d\theta'$$

を得ている。ここで  $F_0(\xi)$  は中性剛体球系での自由エネルギーである。

#### d. その他

前述の Charged-Hard-Sphere 系も、Hard-Sphere-Yukawa 系も剛体球の直径は全て同じとして計算された。Hiroike<sup>(20)</sup>と Ginoza<sup>(21)</sup>はそれぞれ Charged-Hard-Sphere 系と Hard-Sphere-Yukawa 系で剛体球の直径が一般に異なる場合に対して MSM の解を求めた。これらの解はかなり複雑でまた後程の議論にも用いないので省略する。

### 3. 5 Modified Mean Spherical Model

前節で述べた Charged-Hard-Sphere 系と Hard-Sphere-Yukawa 系の MSM はいずれも電荷中性の条件

$$\sum_i \rho_i Z_i = 0 \quad (3-18)$$

を用いて解かれた。ここで  $\rho_i$  は  $i$  タイプ剛体球の粒子数密度で  $Z_i$  はその剛体球が有する電荷である。要するに二元液体合金において一方の原子から他方の原子への電荷移動は完全であると仮定しているのである。しかし、後程我々の議論の対象となる Li-Pb 系のように電荷移動がおこると考えられる二元液体合金の電気抵抗は有限の値を持つ<sup>(22)</sup>。従って電荷移動は完全ではなく、いくらかはバックグラウンドで自由に動きまわる電荷として残ると考える方が妥当である。



$$c_1 Z_1 + c_2 Z_2 + c_b = 0 \quad (3-19)$$

Ginoza<sup>(23)</sup> は (3-18) の代わりに

を採用し、原子間ポテンシャルとして

$$\begin{aligned} \phi_{ij}(r) &= \infty, & r < \sigma \\ &= e^2 Z_i Z_j e^{-\lambda_0 r} / r, & r > \sigma \end{aligned}$$

を用いて MSM を解いた。ここで  $c_1$ 、 $c_2$  は濃度、 $c_b$  はバックグラウンド電荷の濃度、 $\lambda_0$  は screening パラメター、 $e$  は単位電荷である。

MSM は (2-39) と同様以下の式で与えられる。

$$h_{ij}(r) = C_{ij}(r) + \sum_k \rho_k \int d\mathbf{r}' C_{ik}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) h_{kj}(r')$$

$$h_{ij}(r) = -1, \quad r < \sigma$$

$$C_{ij}(r) = -\beta e^2 Z_i Z_j e^{-\lambda_0 r} / r, \quad r > \sigma$$

一連の式の変換によって上式は次の式に置き換えられる。

$$h_{ij}(r) = f_{ij}(r) + \sum_k \rho x_k \int d\mathbf{r}' f_{ik}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) h_{kj}(r') \quad (3-20a)$$

$$h_{ij}(r) = -1, \quad r < \sigma \quad (3-20b)$$

$$f_{ij}(r) = -\beta e^2 Z_i Z_j e^{-\lambda r} / r, \quad r > \sigma \quad (3-20c)$$

ここで

$$\lambda = [\lambda_0^2 + 4\pi\beta e^2 \rho \sum_i (c_i - x_i) Z_i^2]^{1/2} \quad (3-21)$$

である。(3-20) 式を Modified MSM と呼ぶ。

Modified MSM は

$$x_1 = c_1 - \frac{c_b}{Z_1 - Z_2} = -\frac{Z_2}{Z_1 - Z_2}$$

$$x_2 = c_2 + \frac{c_b}{Z_1 - Z_2} = \frac{Z_1}{Z_1 - Z_2}$$

と選ぶことによって厳密に解け次の解を与える。

$$f_{11}(r) = f_s(r) + \frac{X_2}{X_1} f_a(r)$$

$$f_{12}(r) = f_{21}(r) = f_s(r) - f_a(r)$$

$$f_{22}(r) = f_s(r) + \frac{X_1}{X_2} f_a(r)$$

ここで  $f_s(r)$  は Wertheim<sup>(10)</sup> と Thiele<sup>(11)</sup> によって得られた直接相関関数 (2-37) であり、 $f_a(r)$  は Waisman<sup>(19)</sup> によって得られた直接相関関数 (3-17) である。

## 第四章 液体 $\text{Li}_4\text{Pb}$ と $\text{Li}_{71}\text{Ag}_{29}$ の構造

多成分液体において原子がランダムに分布し、物性の組成依存性が単調な系を理想混合系という。このような系の例としては Na-K, Pb-K, Au-Ag, Al-Ga, Sb-Bi 等がある<sup>(24)</sup>。

これに対し、図4-1で示すように理想系からかけ離れた性質を示す物質が存在する。こういった非理想的な振舞をする二元液体の構造及び熱力学、電磁氣的性質がここ数年精力的に研究されている。アルカリ金属と IVA 属の合金は固体状態でも液体状態でも両方の電気陰性度の差が大きい<sup>(25)</sup>

イオン性結合の傾向が強い。こ

う系の中で最も研究されているのが Li-Pb 合金である。この系は  $\text{Li}_4\text{Pb}$  といった stoichiometric composition で、すぐ後で述べるように種々の物性に異常を示す。こういった異常を示す物質は理想液体混合系と異なり、数原子間距離程度

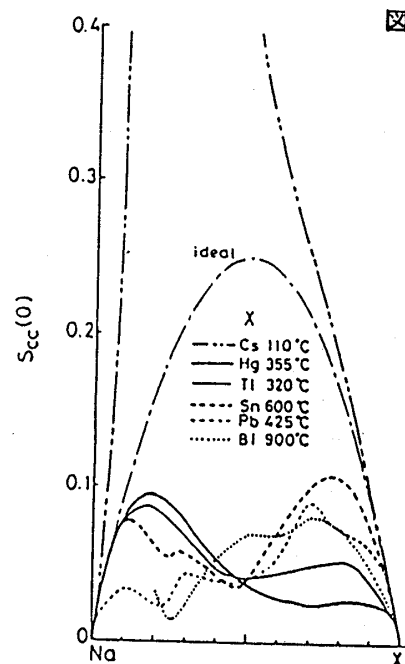


図4-1 液体 Na-X 合金 (X:Cs,Hg,Tl,Sn,Pb,Bi)の $S_{cc}(0)$   
(文献24より)

の短範囲で原子分布に Short Range Order (SRO) あるいは Chemical Short Range Order (CSRO) と呼ばれる規則性を示す。

この章では CSRO を示す液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  と  $\text{Li}_{71}\text{Ag}_{29}$  に焦点をあてる。特に我々の研究の対象となったこれらの構造を中心に議論する。

## 4. 1 実験的事実

この十年来、Li-Pb 系の様々な物性が測定されてきている。測定結果は組成依存性に対し非理想的な振る舞いを示し、特に  $\text{Li}_4\text{Pb}$  という組成で理想系からの違いが目立つ。そのいくつかの例を次に示そう。

Excess stability は

$$ES \equiv \frac{\partial^2 \Delta G^E}{\partial c_1^2}$$

で定義される。ここで  $\Delta G^E$  は Excess Gibbs エネルギー、 $c_1$  は成分 1 の濃度である。Saboungi et al. (26) によって測定された Li-Pb 系の Excess Stability を図4-2 に示す。これより  $\Delta G^E$  は  $c_{\text{Pb}}=0.2$  で最小値を持つことがわかる。またこの ES は局所的濃度のゆらぎの幅を与える (26)。

図4-3 は Ruppertsberg と Speicher (27) によって

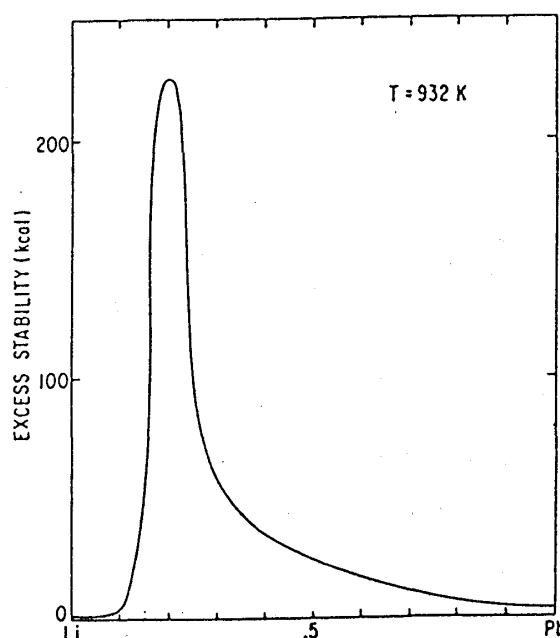


図4-2 Variations of the excess stability  $ES = [RT/(1-X_{\text{Li}})] \times (\partial \ln \gamma_{\text{Li}} / \partial X_{\text{Li}})$  with composition at  $T = 932 \text{ K}$ .  
(文献 26 より)

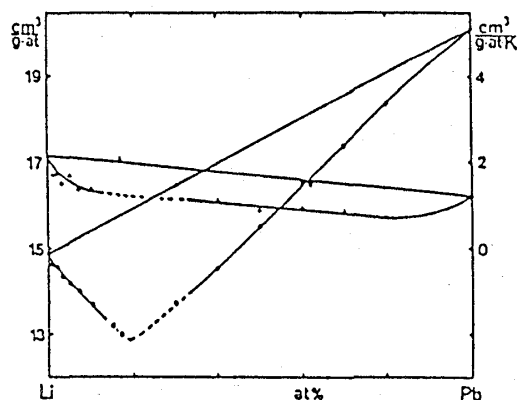


図4-3 Composition dependence of the volume per g atom at  $600^\circ\text{C}$  ( $\bullet$ — $\bullet$ ) and its relative temperature derivative  $(1/v_a)dv_a/dT$  ( $\blacktriangle$ — $\blacktriangle$ ). At  $600^\circ\text{C}$  in the dotted region of the diagrams the alloys are not liquid.  
(文献 27 より)

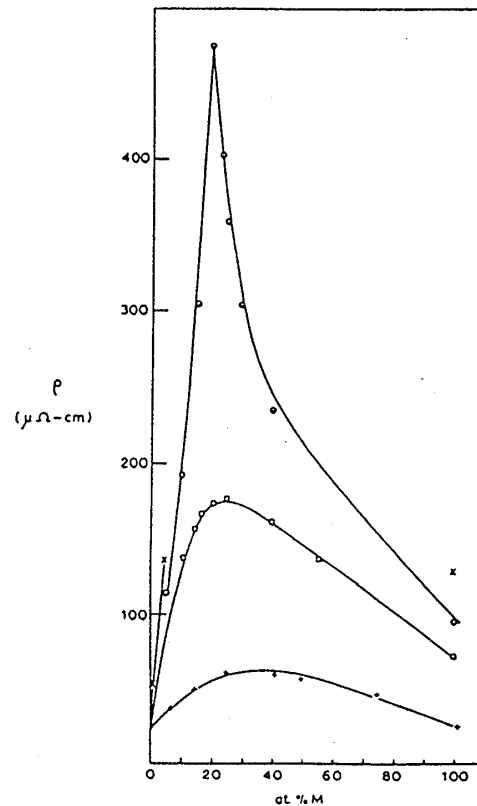


図4-4

Electrical resistivity of liquid Li alloys as a function of concentration:  
 —+—+—+— Li-Mg (Van Zytveld 1975); —□—□—□— Li-Tl at 800°C;  
 ○—○—○—○— Li-Pb at 800°C; —x—x—x—x— Li-Bi at 600°C.  
 (文献22より)

測定された Li-Pb 系の原子一個当たりの Excess Volume である。Excess volume は理想系（図では直線で表わされている）に対して負の値をとり、 $\text{Li}_4\text{Pb}$  でその差が著しい。

電気抵抗に関しては図4-4 に示す Nguyen と Enderby<sup>(22)</sup> の実験があり、 $\text{Li}_4\text{Pb}$  で極大がみられる。

これらの他に熱起電力、混合のエントロピー、磁化率、ナイト・シフト、スピン格子緩和時間、拡散係数等にも理想混合系とかけ離れた振るまいが見られる<sup>(28)</sup>。

液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  の構造解析に関する実験は Ruppertsberg と Egger<sup>(29)</sup>, Ruppertsberg と Reiter<sup>(28)</sup> によって成された。

二元液体合金の構造は三回の独立な実験により求まることは前章で述べた。二元液体合金の中性子散乱による構造因子は Bhatia-Thornton 部分構造因子で書くと次のように表わされる<sup>(28)</sup>。

$$S(q) = \frac{I(q)}{\langle b^2 \rangle}$$

$$= \frac{\langle b \rangle^2 S_{NN}(q) + 2 \langle b \rangle \Delta b S_{NC}(q) + (\Delta b)^2 S_{CC}(q)}{\langle b^2 \rangle}$$

ここで

$$\langle b^2 \rangle = c_1 b_1^2 + c_2 b_2^2$$

$$\Delta b = b_1 - b_2$$

$$\langle b \rangle = c_1 b_1 + c_2 b_2$$

である。Li-Pb 系の場合には

$$b_{\text{Li}} \approx -2.3 \text{ fm}, \quad b_{\text{Pb}} \approx 9.4 \text{ fm}$$

なので<sup>(30)</sup> 同位体  ${}^7\text{Li}$  を使った  $\text{Li}_4\text{Pb}$  では

$$\langle b \rangle \approx 0 \quad (4-1)$$

が成り立つ。従って

$$S(q) \propto S_{CC}(q)$$

となり、一回の測定で構造が求まる。上式は便宜上

$$S(q) = \frac{S_{CC}(q)}{c_1 c_2}$$

と書くことにする<sup>(28)</sup>。

図(4-5)は Ruppertsberg と Reiter<sup>(28)</sup>によって得られた液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  の中性子散乱実験の測定結果である。これによると  $S_{CC}(q)$  は次のような特徴を持つ。 $q \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  に鋭いピークが存在し、そのピークの高さは強い温度依存性を示す。また、 $2.5 \text{ \AA}^{-1} < q < 3.5 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲は殆ど温度に依存せず平坦である。

$\text{Li}_4\text{Pb}$ のように、単純な剛体球混合系で説明できない体系では局所的な秩序が形成されているものと考えられる。この秩序の度合いを知るには濃度のゆらぎを見るのが適当であろう。そこで Radial Concentration Correlation Function (RCF),  $4\pi r^2 \rho_{CC}(r)$  というものを次式で導入する<sup>(29)</sup>。

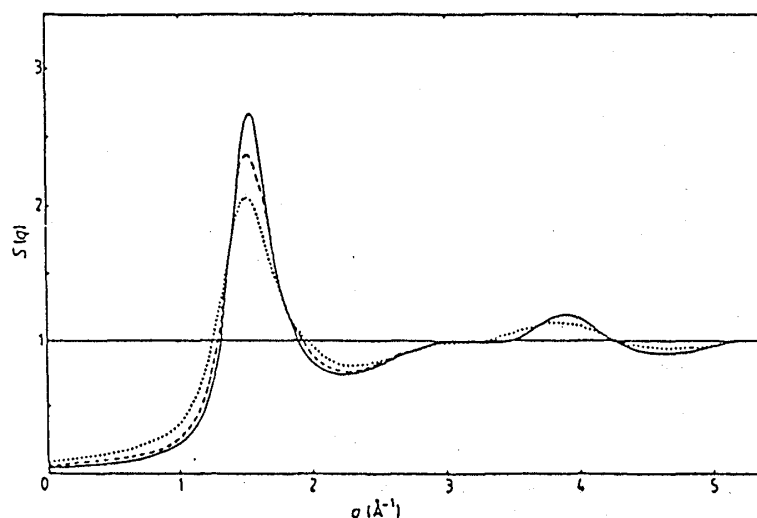


図4-5 Total structure factors  $S(q) = S_{cc}(q)/c_1c_2$  of liquid  $\text{Li}_4\text{Pb}$  measured by neutron diffraction at 995 K (full curve), 1075 K (broken curve) and 1225 K (dotted curve). (文献28より)

$$4\pi r^2 \rho_{cc}(r) = \frac{2r}{\pi c_1 c_2} \int_0^\infty q [S_{cc}(q) - c_1 c_2] \sin qr dq$$

$$= 4\pi r^2 \{ c_2 [\rho_{11}(r) + \rho_{12}(r)] + c_1 [\rho_{22}(r) + \rho_{21}(r)] - \rho_{21}(r)/c_1 \}$$

ここで  $\rho_{ij}(r)$  は単位体積当たり  $i$  原子から距離  $r$  離れた場所にある  $j$  原子の数である。図4-5 から計算された RCF を図4-6 に示す。 $r \approx 2.9\text{\AA}$  での負のピークは hetero-coordination が大きいことを示している。また、 $r < 2\text{\AA}$  には原子が近寄れないこと、秩序が  $r \approx 20\text{\AA}$  の範囲まで及んでいることもわかる。

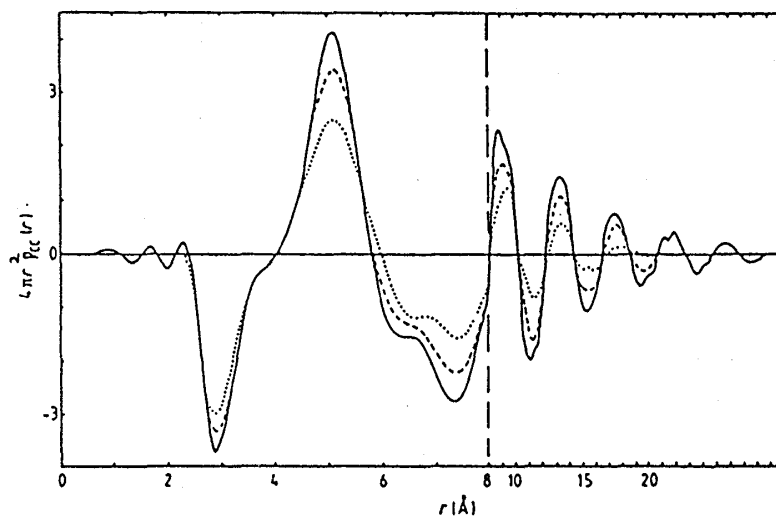


図4-6  $4\pi r^2 \rho_{cc}(r)$  curves of liquid  $\text{Li}_4\text{Pb}$  at 995 K (full curve), 1075 K (broken curve) and 1225 K (dotted curve). The scale of the  $r$  axis is changed beyond  $r = 8\text{\AA}$ . (文献28より)

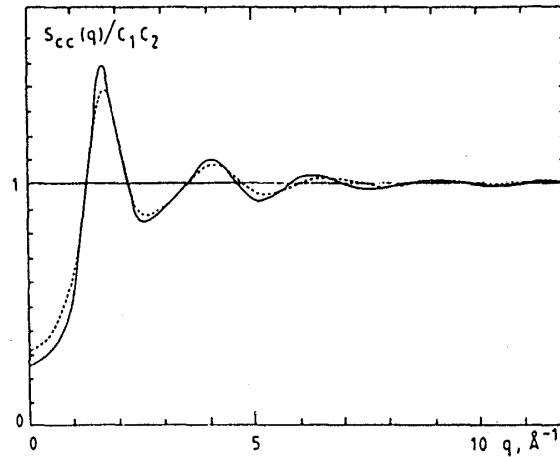


図4-7  $S_{CC}(q)/c_1c_2$  corrected for spurious ripples of  $4\pi r^2 \rho_{CC}(r)$ , fig. 2, at  $r < 2.1$  Å. Continuous line: 575 K. Dashed line: 775 K. (文献31より)

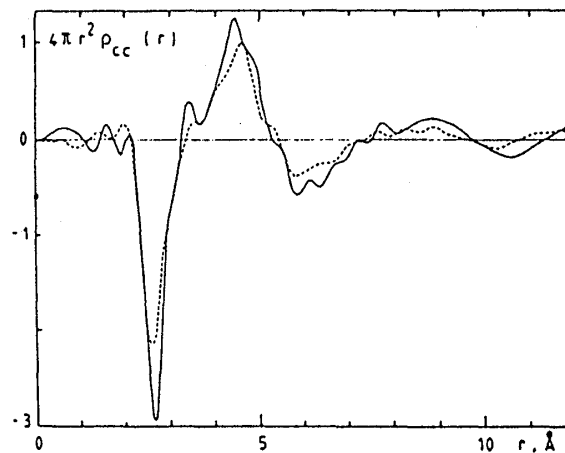


図4-8  $4\pi r^2 \rho_{CC}(r)$  curves. Continuous line: 575 K. Dashed line: 775 K. (文献31より)

$\text{Li}_4\text{Pb}$  と同じくゼロ合金である液体  $\text{Li}_{7.1}\text{Ag}_{2.9}$  に対しても同様な実験が Ruppertsberg によって成された<sup>(31)</sup>。構造因子は図4-7 に、RCF は図4-8 に示されている。液体  $\text{Li}_{7.1}\text{Ag}_{2.9}$  の構造に関していえば液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  と比べ、第一ピークは著しく低く、また  $2.5 < q < 3.5 \text{ Å}^{-1}$  での平坦な部分も見られない。一方、図4-8 によれば液体  $\text{Li}_{7.1}\text{Ag}_{2.9}$  は  $r \approx 2.8 \text{ Å}$  に hetero-coordination を示す鋭いピークを持つ。しかし、秩序の範囲はせいぜい  $r \approx 5 \text{ Å}$  程度までである。

## 4. 2 Ordering Potential Analysis

一成分液体の場合、構造は剛体球モデルでかなり良く記述できる。この事実は、原子が短距離の強い原子間反発力を主な力として含んでいることを意味する。矛盾なしに  $S(q)$  から原子間ポテンシャルの中、長距離情報はわずかしか得られない。しかし、前節で見てきた液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  や  $\text{Li}_{7.1}\text{Ag}_{2.9}$  等の合金では事情は異なる。以下ではそれを議論しよう。

(3-11)を用いると

$$\begin{aligned}
 S_{NN}(q) S_{CC}(q) - S_{NC}^2(q) &= c_1 c_2 [S_{11}(q) S_{22}(q) - S_{12}^2(q)] \\
 &= c_1 c_2 \det(\hat{S})
 \end{aligned} \tag{4-2}$$

が示される。従って

$$\frac{S_{CC}(q)}{c_1 c_2} = \frac{\det(\hat{S}) S_{CC}(q)}{\det(\hat{S}) c_1 c_2} = \left[ \frac{S_{NN}(q) S_{CC}(q)}{\det(\hat{S}) S_{CC}(q)} - c_1 c_2 f(q) \right]^{-1}$$

ここで

$$f(q) = \frac{S_{NC}^2(q)}{S_{CC}(q) [S_{NN}(q) S_{CC}(q) - S_{NC}^2(q)]}$$

である。(4-2) に (3-15) を使うと

$$S_{CC}(q) = \frac{c_1 c_2}{1 - c_1 c_2 \rho [C_{11}(q) + C_{22}(q) - 2 C_{12}(q)] - c_1 c_2 f(q)} \tag{4-3}$$

となる。一方 RPA の結果 (2-40) より

$$C_{ij}(r) = -\beta \phi_{ij}(r), \quad \beta = (K_B T)^{-1} \tag{4-4}$$

と書けるので Ordering Potential を

$$V(r) = [\phi_{11}(r) + \phi_{22}(r) - 2 \phi_{12}(r)] / 2$$

と定義すると (4-3) は

$$S_{CC}(q) = \frac{c_1 c_2}{1 + 2 c_1 c_2 \beta \rho V(q) - c_1 c_2 f(q)} \tag{4-5}$$

となる。ここで  $V(q)$  は  $V(r)$  の Fourier 変換である。粒子数の相関と濃度の相関、 $S_{NN}(q)$  と  $S_{CC}(q)$  はこれらのクロスタームである  $S_{NC}(q)$  と比べてずっと大きいと仮定して

$$f(q) \approx 0 \tag{4-6}$$



と置くことにする<sup>(32)</sup>。この仮定が成り立つ基礎原理は明確ではないが、少なくとも  $\text{Li}_4\text{Pb}$  の  $q=0$  の極限では図4-9 で確認できるように (4-6) は成り立っている<sup>(33)</sup>。

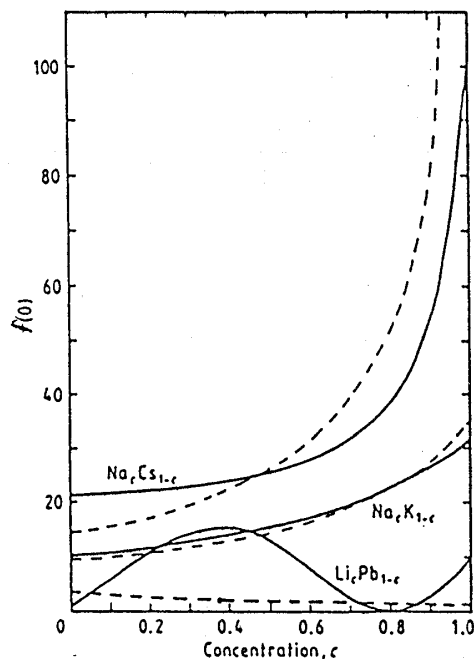


図4-9  $f(0)$  as a function of concentration for the following liquid binary alloys: NaK at 373 K, NaCs at 383 K and LiPb at 1000 K. The full curves are the results deduced from the experimental data, The broken curves are the values of  $f(0)$  corresponding to ideal mixing. (文献33より)

仮定 (4-6) の下で (4-5) は

$$S_{cc}(q) = \frac{c_1 c_2}{1 + 2 c_1 c_2 \beta \rho V(q)}$$

あるいは

$$\rho V(q) = - \frac{K_B T}{2 c_1 c_2} \left[ 1 - \frac{c_1 c_2}{S_{cc}(q)} \right]$$

となる。

一方、実験から求まる  $S_{cc}(q)$  で次ぎの関数を作る。

$$\rho W(q) = \frac{K_B T}{2 c_1 c_2} \left[ 1 - \frac{c_1 c_2}{S_{cc}(q)} \right] \quad (4-7)$$

これを (4-3) と比較すると

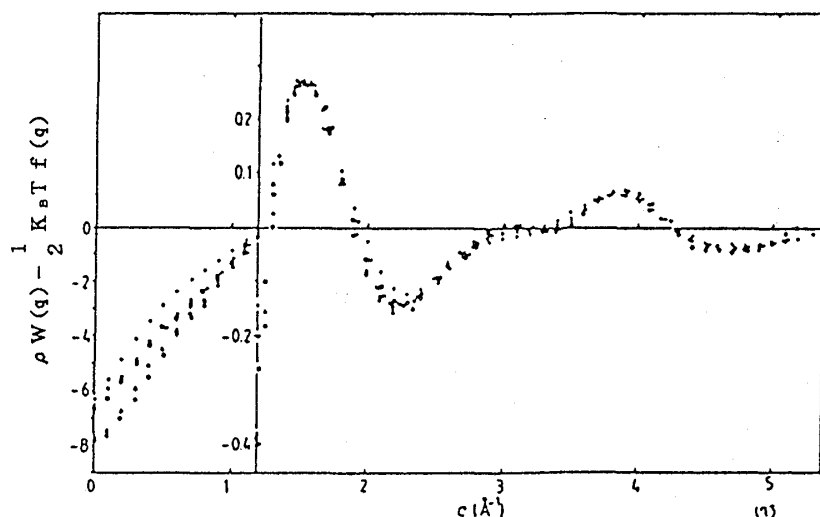


図4-10 Curves  $\rho W(q) - K_B T f(q)/2$  ( $10^{-12}$ erg) calculated according to eq. (4-7) from the  $S_{cc}(q)$  of liquid  $\text{Li}_4\text{Pb}$ .  $\circ$ , 995K;  $\triangle$ , 1025K;  $\blacksquare$ , 1075K;  $\times$ , 1225K;  $\bullet$ , 1225K. At  $1.2\text{\AA}^{-1}$  the ordinate scale is changed for better resolution of the large- $q$  part of the curves. (文献28より)

$$W(q) = \frac{K_B T}{2} [C_{11}(q) + C_{22}(q) - 2C_{12}(q)] + \frac{K_B T f(q)}{2\rho}$$

が得られる。従って仮定 (4-6) が成り立ち、かつ (4-4) が使える範囲なら

$$V(r) = -W(r)$$

となり、原子間ポテンシャルの様子を知ることができる。液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  の中性子散乱実験で得られた  $S_{cc}(q)$ 、図4-5 を用いて関数  $\rho W(q) - K_B T f(q)/2$  を作ると図4-10 のようになる。

(4-7) を Fourier 変換すると

$$W(r) = \frac{K_B T}{4\pi^2 r \rho c_1 c_2} \int q \sin(qr) \left[ 1 - \frac{c_1 c_2}{S_{cc}(q)} \right] dq \quad (4-8)$$

となる。これは図4-11 に示されている。

Copestake et al. <sup>(32)</sup> は実験値  $W(r)$  をフィットする式として

$$W(r) = -5 \times 10^{-11} e^{-1.1r}/r \quad (4-9)$$

を得た。この式は図4-11 の実線で表わされている。式 (4-9) は Yukawa 型の原子間ポテンシャルを示唆するものである。

$\text{Li}_{71}\text{Ag}_{29}$  に関する  $W(q)$  と  $W(r)$  は図4-12 と図4-13 に示されている。

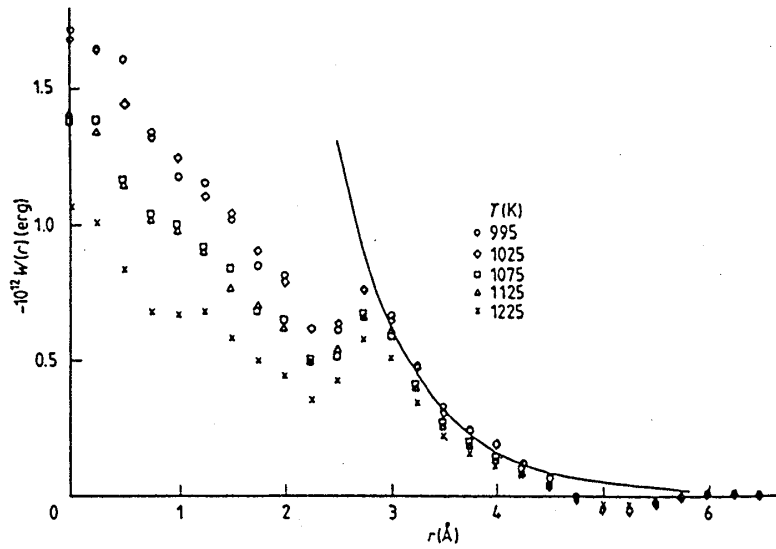


図4-11 The function  $-W(r)$  obtained from the neutron diffraction data of Ruppersberg and Reiter at several different temperatures. The full curve denotes the formula (4-9). (文献32より)

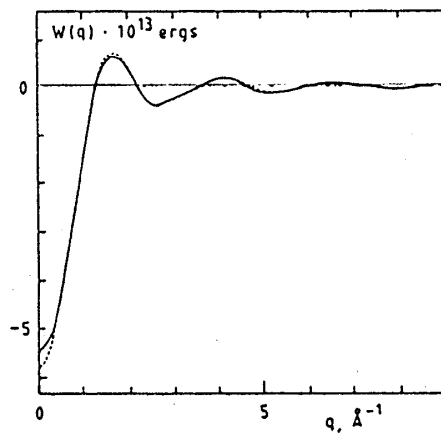


図4-12  $W(q) - f(q)K_B T/2$  calculated from the  $S_{cc}(q)$  of liquid  $\text{Li}_{17}\text{Ag}_{20}$  continuous line: 575K. Dashed line: 775K. (文献31より)

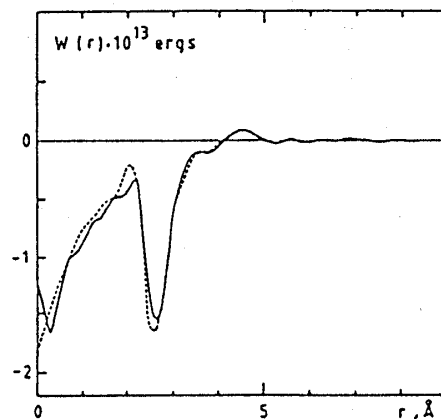


図4-13  $W(r)$  calculated according to eq.(4-8) supposing  $f(q)=0$ . Continuous line: 575K. Dashed line: 775K (文献31より)

## 4. 3 理論的計算とその改良

a. 液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$ 

Copestake et al.<sup>(32)</sup> は前節で述べた Ordering Potential Analysis に基づき液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  に対して次のような計算を行なった。原子間ポテンシャルとして Hard-Sphere-Yukawa 型

$$\phi_{ij}(r) = \infty, \quad r < \sigma$$

$$= Z_i Z_j e^2 e^{-\lambda r} / r, \quad r > \sigma$$

を採用し、これを MSM (3. 4 c 節参照) で解いて図4-14 に与えられるような結果を得た。(図では MSA で示されている)

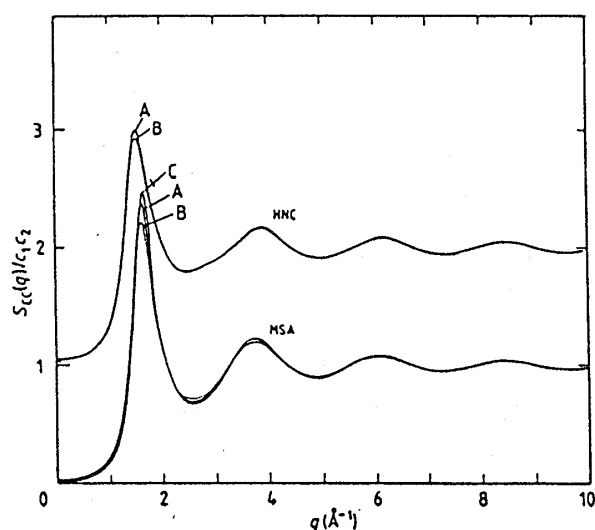


図4-14 The structure factor  $S_{cc}(q)/c_1 c_2$  calculated from the MSA and (hard-core) HNC approximation at different temperatures. The upper curves are the HNC results at  $T=1075$  K (curve A) and  $T=1225$  K (curve B). The lower curves are the MSA results at  $T=1075$  K (curve A),  $T=1225$  K (curve B) and  $T=995$  K (curve C). Note that the HNC results are shifted upwards by 1.0. (文献 32 より)

計算に必要なパラメータとして、(4-9) より  $\lambda = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$  , 剛体球の直径としては充填率が金属系の特徴的な値  $\eta = \pi \rho \sigma^3 / 6 = 0.44$  になるように  $\sigma = 2.65 \text{ \AA}$  を用い、電荷は  $T = 1075 \text{ K}$  の  $S_{cc}(q)/c_1 c_2$  の第一ピークの高さを再現するように  $Z_{\text{Li}} = Z_1 = 0.533$ 、 $Z_{\text{Pb}} = Z_2 = -2.134$  と選んだ。尚、これらの間には電荷中性の条件

$$c_1 Z_1 + c_2 Z_2 = 0 \quad (4-10)$$

が成り立っている。電荷中性の条件を課することによって MSM の解は解析的に求まり (3.5 節参照) また、 $S_{NN}(q)$  と  $S_{CC}(q)$  は切断された形で表現される。あるいは、言葉を変えていえば数の相関と濃度 (または電荷) の相関は独立な形で現われ、それらのクロスタームである number concentration 構造因子は  $S_{NC}(q) = 0$  である。

$T = 995$  と  $T = 1225K$  に対しては上で求めたパラメターを用いて計算された。その結果を表4-1 に示す。ここで  $S_{exp}$  は  $S_{CC}(q)/c_1 c_2$  の第一ピークの高さの実測値、 $S_{MSA}$  は MSM での計算値、 $\rho$  は  $1 \text{ \AA}$  当たりの原子数である (27)。

表4-1 The measured total number density  $\rho$  and height  $S_{exp}$  of the main peak in  $S_{CC}(q)/c_1 c_2$  at various temperatures  $T$ .  $S_{MSA}$  and  $S_{HNC}$  are the corresponding heights obtained from calculations based on the hard-core potentials (文献 32 より)

$T(K)$	$\rho(\text{\AA}^{-3})$	$S_{exp}$	$S_{MSA}$	$S_{HNC}$
955	0.04601	2.64	2.47	—
1075	0.04558	2.36	2.36	1.99
1225	0.04479	2.05	2.20	1.92

Copestake et al.らの MSM での主な結果をまとめると、まず第一に  $S_{CC}(q)/c_1 c_2$  の  $q$  依存性はかなりよく再現されるが、温度依存性が弱い。その次に  $2.5 < q < 3.5 \text{ \AA}^{-1}$  の平坦な部分が再現できなく、第一ピークの位置が実験値では  $q \approx 1.53 \text{ \AA}^{-1}$  にあるのに対し、 $q \approx 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  にずれている。

彼らはまた、前に述べたパラメターを用い HNC 近似で  $S_{CC}(q)/c_1 c_2$  を求めた。その結果は図4-14 と表4-1 に示されている。HNC 近似を使うと第一ピークの位置は  $q \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  となり、また  $2.5 < q < 3.5 \text{ \AA}^{-1}$  での構造は MSM よりは平坦な振る舞いを示すが、ピークの高さも低く、また温度依存性も弱すぎる。これら二つの近似の違いは粒子数と電荷の相関の違いに帰着する。HNC 近似では  $S_{NN}(q)$  と  $S_{CC}(q)$  の切断は完全ではなく、 $S_{NC}(q) \neq 0$  である (32)。

また、Copestake et al. (32) は  $S_{CC}(q)$  の温度依存性を説明するため、Li から Pb への電荷の移動は温度の上昇と共に減少すると主張した。

一方、Ruppersberg と Schirmacher (34) は Copestake et al. と同様な Ordering Potential Analysis を各温度について行ない、screening parameter の温度依存性を求めた。図4-15 にその結果を示す。彼らが求めた温度依存性は式

$$\lambda(T) = 0.07 + 10^{-3} T \quad (4-11)$$

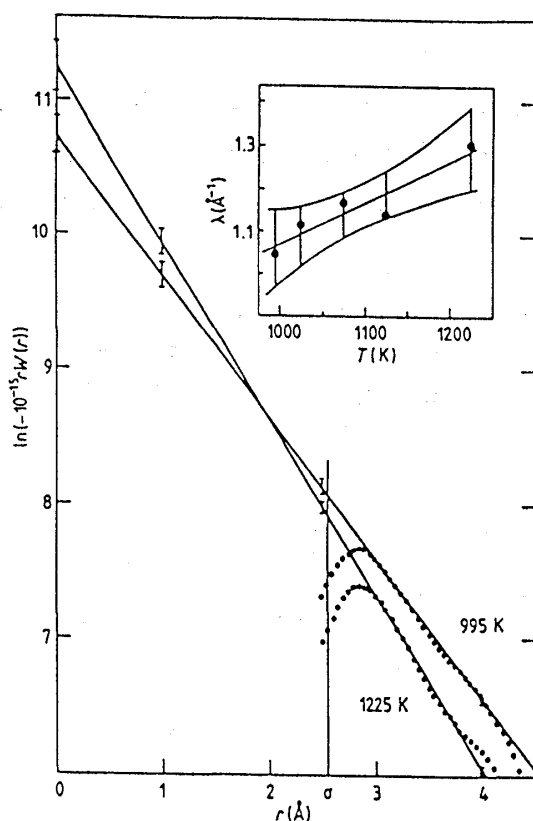


図4-15. Plot of  $\ln(-10^{-15}rW(r))$  against  $r$ .  $r$  is given in Å and  $W(r)$  in  $\text{erg atom}^{-1}$ . The slope yields  $\lambda$  which is given in the inset as a function of temperature. The straight lines are obtained from linear regressions. The vertical bars indicate the 95% limits of confidence. The vertical bars in the inset are connected by curves limiting the area through which a straight line would pass with 95% probability, assuming a random deviation of the experimental points from such a linear  $\lambda(T)$  relation. (文献34より)

によって与えられる。

しかしよく考えてみるとプラスイオンの周りにはマイナスイオンが集まりこれを遮蔽する。要するに Debye-Hückel 型の screening 効果で、screening 定数の二乗は温度に逆比例する<sup>(35)</sup>。また液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  は金属なので<sup>(22)</sup> 伝導電子による温度に依存しない Thomas-Fermi の screening も存在するはずである。そこで我々は次の式を提案した<sup>(36)</sup>。

$$\lambda(T) = (a + b/T)^{1/2} \quad \text{Å}^{-1} \quad (4-12)$$

ここで  $a$  と  $b$  は温度に依存しないパラメーターである。これらは次のようにして求めた。まず始めに  $T = 1075\text{K}$  の  $S_{cc}(q)$  の第一ピークの高さを再現するように  $a$  を選び、その次に  $T = 995\text{K}$  と  $T = 1225\text{K}$  の第一ピークをベストに再現するような  $b$  を選んだ。その結果は (4-11) を用いて計算された結果と共に表4-2 に与えられている。尚、比較のため Copestake et al.<sup>(32)</sup> らのやり方で

$$\lambda = \lambda_0 = 1.15 \text{ \AA}^{-1} \quad (4-13)$$

を用いて計算された結果も表4-2に示してある。これより、(4-12)を採用することによって実験値がかなりよく再現されることがわかる。それに比べ、(4-11)を用いると温度依存性が強すぎ、(4-13)を用いると温度依存性が弱すぎる。

表4-2 Temperature dependence of the first-peak heights of  $S_{cc}(q)$  corresponding to the screening parameters given by eq.(4-13) with  $\lambda_0 = \lambda(1075) = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ , eqs.(4-11) and (4-12) with  $a=2.71$  and  $b=-1.50 \times 10^3$ , and the experiment.

T(k)	eq.(4-13)	eq.(4-11)	eq.(4-12)	Exp.
995	2.46	2.72	2.62	2.64
1075	2.36	2.36	2.36	2.36
1225	2.21	1.87	2.03	2.05

我々のモデルでの、screening parameterの温度依存性は図4-16 に与えられている。これより我々の

$\lambda$  は実験誤差内に入って Ordering Potential analysis の結果ともコンシステントであることがわかる。(4-12) 式の物理的基礎づけは3.5節の Modified MSM によって与えられる。(4-12) 式を見ると (3-21) 式の形になっていることがわかる。要するに条件 (4-10) を取り払い、(3-19)を採用しバックグラウンド電荷を考慮する

ことによって  $S_{cc}(q)$  の第一ピークの温度依存性が再現できた訳である。

ここまでは  $S_{cc}(q)$  の第一ピークに焦点をあててきた訳であるが、 $S_{cc}(q)$  の全体としての振る舞いはどうなっているのでしょうか。次にこれを見てみよう。

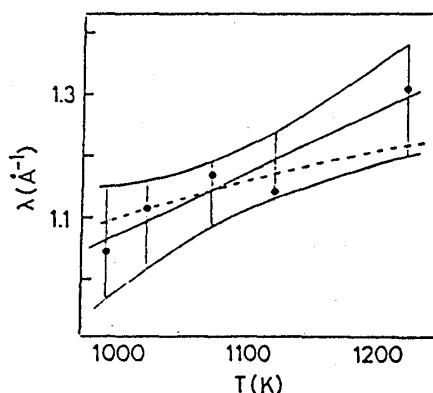


図4-16 Temperature dependence of screening parameter  $\lambda$ . The circular points are the values of  $\lambda$  obtained from the data of  $S_{cc}(q)$  at various temperatures and two full curves connecting the vertical bars limit the area indicating the 95% confidence limits (ref.34). The full straight line is eq. (4-11), while the broken curve is eq. (4-12) with  $a=2.71$  and  $b=-1.50 \times 10^3$ .

我々はHard Sphere Yukawa係

$$\phi_{ij}(r) = \infty, \quad r < \sigma$$

$$= e^2 Z_i Z_j e^{-\lambda r} / r, \quad r > \sigma$$

を Modified MSM

$$h_{ij}(r) = f_{ij}(r) + \sum_k \rho x_k \int d\mathbf{r}' f_{ik}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) h_{kj}(r')$$

$$h_{ij}(r) = -1, \quad r < \sigma$$

$$f_{ij}(r) = -\beta e^2 Z_i Z_j e^{-\lambda r} / r, \quad r > \sigma$$

$$\lambda = [\lambda_0^2 + 4\pi\beta\rho e^2 \sum_i (c_i - x_i) Z_i^2]^{1/2}$$

で解き (3.5 節参照) 液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  に対して構造の計算を行なった<sup>(37)</sup>。用いたパラメーターとして、剛体球の直径には Copestake et al.<sup>(32)</sup> らと同じ理由で  $\sigma = 2.65\text{\AA}$  を、また Ruppertsberg と Schirmacher<sup>(34)</sup> の Ordering Potential Analysis によって得られた  $\lambda$  ( $T = 1075\text{K}$ )  $= 1.145\text{\AA}^{-1}$  を再現し、かつ  $S_{cc}(q)$  の第一ピークの温度依存性が最もよく再現されるような値として  $\lambda_0 = 1.63\text{\AA}^{-1}$ 、 $Z_1 = 0.571$ 、 $Z_2 = -2.24$  を選んだ。これらのパラメーターを用いて計算された  $S_{cc}(q)$  を図4-17 に示す。また第一ピークの温度依存性は実験値と共に図4-18 に与えられている。図4-17 より第一ピークは  $q \approx 1.6\text{\AA}^{-1}$  に位置し、

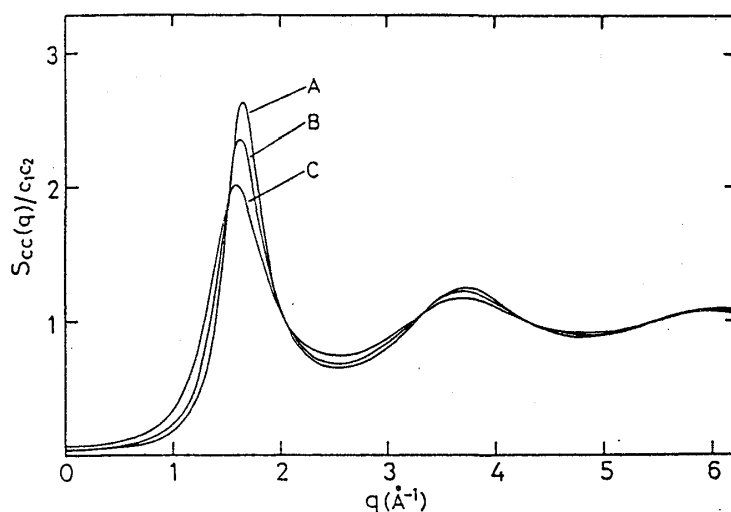


図4-17

The concentration-concentration structure factor  $S_{cc}(q)/c_1c_2$ . Curve A,  $T=995\text{ K}$ ; curve B,  $T=1075\text{ K}$ ; curve C,  $T=1225\text{ K}$ .



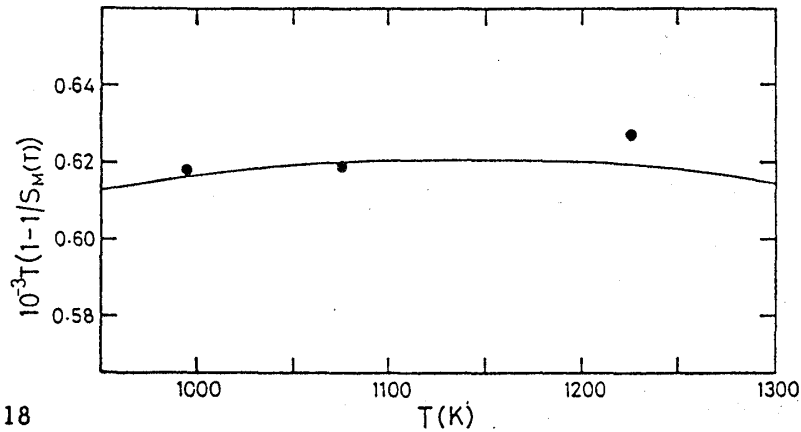


図4-18

The curve shows the calculated result for  $10^{-3} T [1 - 1/S_M(T)]$  as the function of temperature,  $S_M(T)$  being the value of the first peak height of  $S_{cc}(q)/c_1 c_2$  at temperature  $T$ , while circular points show the experimental result of Ruppertsberg and Reiter (ref. 2).

$2.5 < q < 3.5 \text{ \AA}^{-1}$  での平坦な構造も見られない。これは Copestake et al.<sup>(32)</sup> の結果と変わらない。しかし、第一ピークの温度依存性と低波数領域の構造に関してはかなり改善されていることがわかる。

$q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  で計算された  $S_{cc}(q)$  の温度依存性は図4-19 に示されている。A で示されているのが我々の模型に基づいたもので、B で示されたのが Copestake et al.<sup>(32)</sup> らのケースである。低波数での中性子散乱実験は困難なので<sup>(28)</sup> 理論値と実験値がフィットしていないことに関しては何とも言えないが温度依存性の傾向は我々の模型で再現されている。

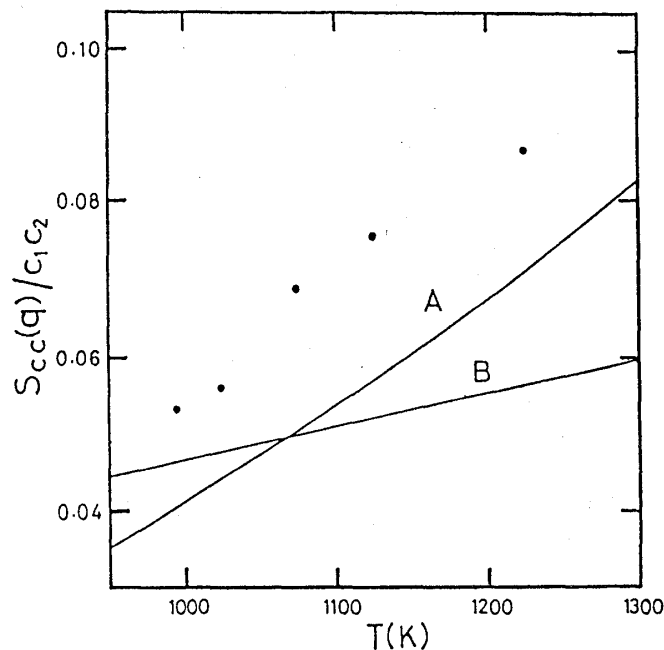


図4-19

Curve A shows the calculated result for  $S_{cc}(q)/c_1 c_2$  at  $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  as the function of temperature, while circular points show the experimental result of Ruppertsberg and Reiter. Curve B shows the result for  $S_{cc}(q)/c_1 c_2$  at  $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  calculated on the basis of the theory with the fixed  $\lambda$ .

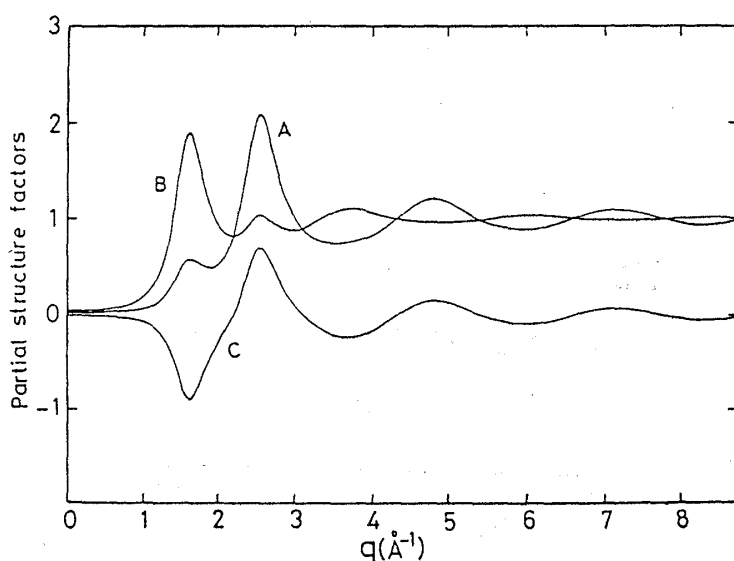


図4-20

The partial structure factors,  $S_{11}(q)$  for Li-Li (curve A),  $S_{22}(q)$  for Pb-Pb (curve B) and  $S_{12}(q)$  for Li-Pb (curve C), calculated at  $T=1075$  K.

図4-20 に  $T = 1075$  K における部分構造因子  $S_{11}(q)$ 、 $S_{22}(q)$ 、 $S_{12}(q)$  が示されている。 $q \approx 2.6 \text{ \AA}^{-1}$  のピークは剛体球（あるいは数）の相関によるものである。 $S_{11}(q)$  のピークが  $S_{22}(q)$  のピークと比べて大きいのは Li の数が Pb の数よりも多いからである。一方、 $q \approx 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  のピークは電荷（あるいは濃度）の相関によるものである。この領域で  $S_{22}(q)$  が  $S_{11}(q)$  と比べて大きいのは Pb の有する電荷が Li のそれと比べて大きいからである。一方、 $S_{12}(q)$  は  $q \approx 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  に負のピークを持つ。これは二元合金における Charge Ordering の存在を示す特徴的なものである<sup>(15)</sup>。

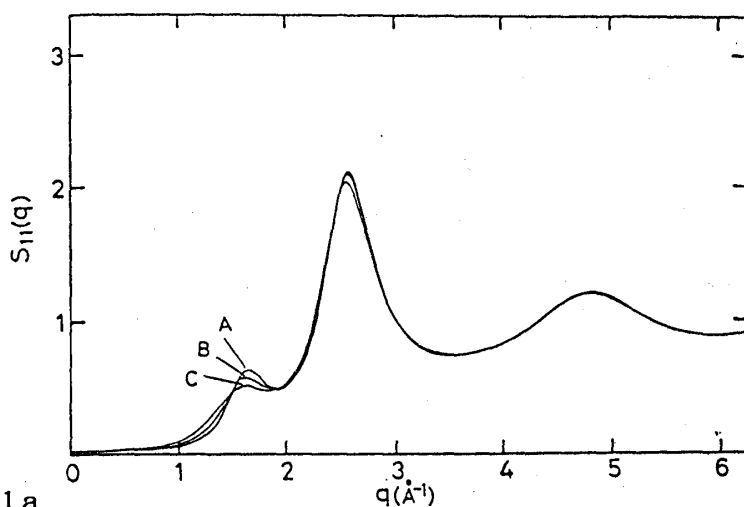


図4-21 a

The partial structure factor  $S_{11}(q)$  for Li-Li. Curve A,  $T=995$  K; curve B,  $T=1075$  K; curve C,  $T=1225$  K.

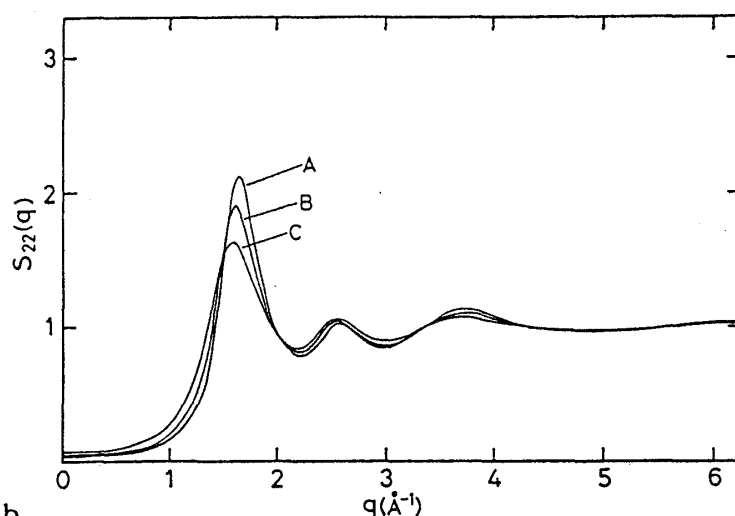


図4-21 b

The partial structure factor  $S_{22}(q)$  for Pb-Pb. Curve A,  $T=995$  K; curve B,  $T=1075$  K; curve C,  $T=1225$  K.

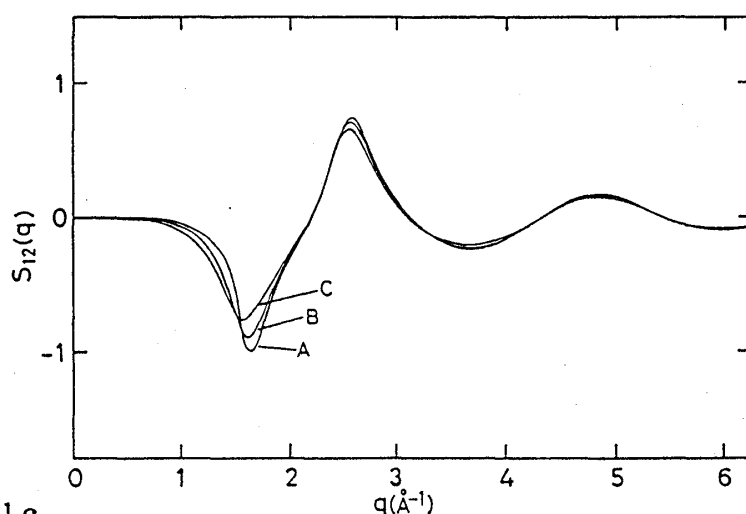


図4-21 c

The partial structure factor  $S_{12}(q)$  for Li-Pb. Curve A,  $T=995$  K; curve B,  $T=1075$  K; curve C,  $T=1225$  K.

部分構造因子  $S_{11}(q)$ 、 $S_{22}(q)$ 、 $S_{12}(q)$  の温度依存性はそれぞれ図4-21a, 図4-21b, 図4-21c に示されている。これらより  $q \approx 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  の電荷の相関が温度に対して敏感であることがわかる。

部分構造因子  $S_{11}(q)$ 、 $S_{12}(q)$ 、 $S_{22}(q)$  がわかれば当然 Bhatia-Thornton の部分構造因子もわかる訳で、図4-22 と図4-23 に  $S_{NN}(q)$  と  $S_{NC}(q)$  がそれぞれ示されている。 $S_{NN}(q)$  のメインピークは  $q \approx 2.6 \text{ \AA}^{-1}$  に位置し、剛体球の相関を反映している。また、温度による影響も少ないことがわかる。一方、 $S_{NC}(q)$  は  $q \approx 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  にピークを持ち、 $S_{\infty}(q)$  と同様温度に敏感である。

電荷中性の条件、(4-10) を用いた Copestake et al.<sup>(32)</sup> の計算の場合には  $S_{NC}(q) = 0$  であった。バックグラウンド電荷を考慮すると  $S_{\infty}(q)$  や

$S_{NN}(q)$  と比べ、相対的に千分の一程度の小さいものではあるが  $S_{NC}(q) \neq 0$  であり、剛体球と電荷の相関の切断が不完全なものとなる。これが  $S_{CC}(q)$  の温度依存性の再現を可能にするのである。

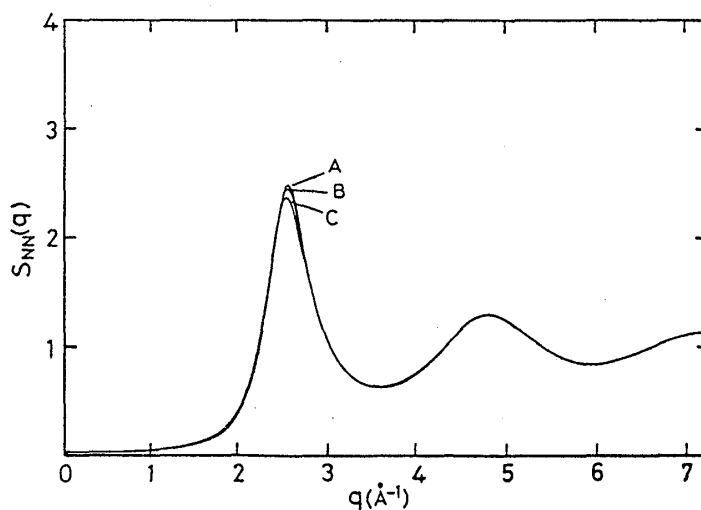


図 4-22

The number-number structure factor  $S_{NN}(q)$ . Curve A,  $T=995$  K; curve B,  $T=1075$  K; curve C,  $T=1225$  K.

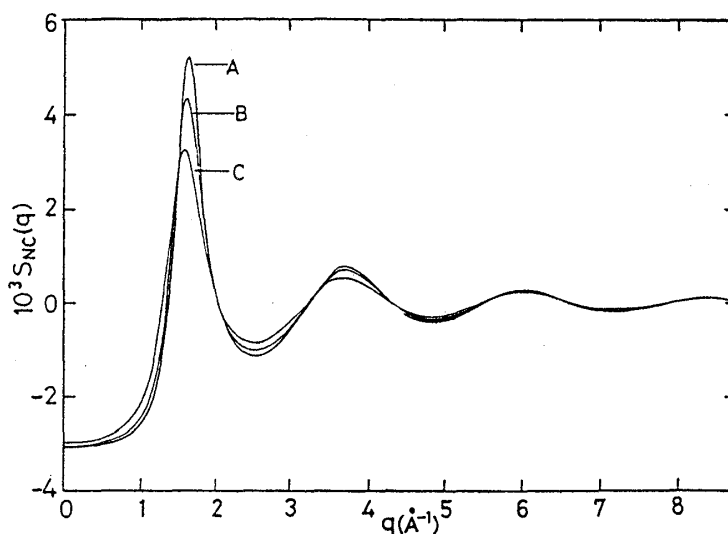


図 4-23

The number-concentration structure factor  $S_{NC}(q)$ . Curve A,  $T=995$  K; curve B,  $T=1075$  K; curve C,  $T=1225$  K.

b. 液体  $\text{Li}_{71}\text{Ag}_{29}$

我々はゼロ合金である液体  $\text{Li}_{71}\text{Ag}_{29}$  に対しても液体  $\text{Li}_{4}\text{Pb}$  と同様な計算を行なった<sup>(33)</sup>。ここで用いたパラメーターは次の通りである。 $\sigma = 2.6 \text{ \AA}$  (これは Ruppertsberg<sup>(31)</sup>が実験値から求めた  $W(r)$  (図4-13) のピーク的位置を目安とした)、 $\lambda_0 = 2.72 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $Z_{\text{Li}} = 2.781$ 、 $Z_{\text{Pb}} = -6.811$  (これらは Ruppertsberg と Schirmacher<sup>(34)</sup> が Ordering Potential Analysis より求めた  $T = 575\text{K}$  での  $\lambda = 2.8 \text{ \AA}^{-1}$  を再現し、かつベストな第一ピークの温度依存性が再現できるように選んだ)。計算された  $S_{cc}(q)$  は Ruppertsberg の実験結果<sup>(31)</sup>と共に、図4-24と表4-3 に示されている。 $S_{cc}(q)$  の全体的な様相はかなりよく再現されている。実験結果との主な不一致は第一ピークの位置の温度変化に対するシフトが逆になっていること、それと、低波数側での構造に見られる。これら不一致の原因を解明するのは今後の課題として残っている。

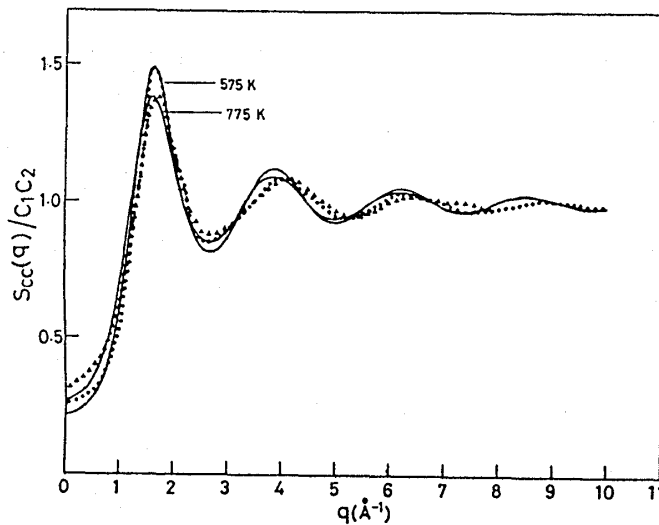


図4-24  $S_{cc}(q)/c_1c_2$  of liquid  $\text{Li}_{71}\text{Ag}_{29}$  at  $T=575\text{K}$  and  $T=775\text{K}$ . The circular, (575K) and triangular, (775K) points are the experimental values. (ref.31)

T(k)	Experimental		Our Model		$\lambda$ fixed	
	$S_M$	$S_{cc}(0)/c_1c_2$	$S_M$	$S_{cc}(0)/c_1c_2$	$S_M$	$S_{cc}(0)/c_1c_2$
575	1.49	0.26	1.49	0.21	1.49	0.21
775	1.38	0.31	1.38	0.27	1.36	0.28

表4-3 Comparison of the first peak heights of  $S_{cc}(q)/c_1c_2$ ,  $S_M$  and  $S_{cc}(0)/c_1c_2$  between the experimental values and two theoretical models in liquid  $\text{Li}_{71}\text{Ag}_{29}$ .

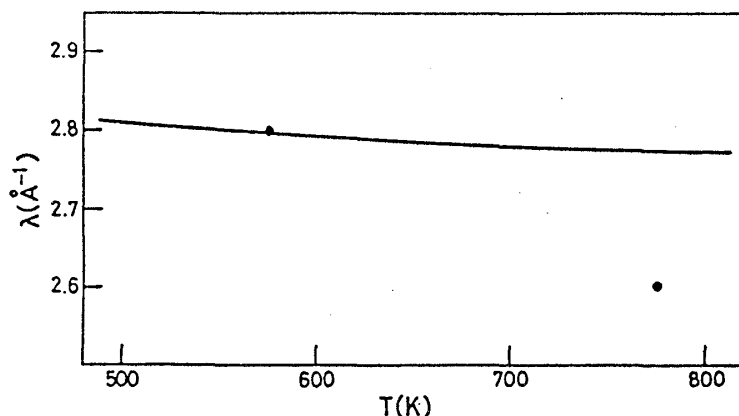


図4-25 Temperature dependence of screening parameter  $\lambda$ . The circular points are the values obtained from Ordering Potential Analysis by Ruppertsberg and Schirmacher. (ref.34)

Screening parameter の温度依存性は Ruppertsberg と Schirmacher<sup>(34)</sup> による Ordering Potential Analysis の結果と共に図4-25 に示されている。。これによると我々の計算では、screening parameter は温度依存性が弱く、また液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  の場合、図4-16 と比べてその依存性は逆の傾向を示している。要するに温度の増加と共に screening parameter は減少している。

電荷のパラメータとして  $Z_{\text{Li}}=2.781$ 、 $Z_{\text{Pb}}=-6.811$  を用いるのは非物理的に見えるかも知れない。しかし、このことに関しては Ruppertsberg と Schirmacher<sup>(34)</sup> も述べているように、Ordering Potential Analysis では何を電荷として解釈するかと言う基本的な問題が未解決のまま残っているので現時点ではこれらのパラメータを用いると構造が再現できるとしかいいようがない。これらのパラメータの解釈の問題については現在検討中である。

#### 4. 4 液体 $\text{Li}_4\text{Pb}$ の構造に関するその他のアプローチ

この節では前節で議論した液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  の構造をどうすればさらに改良できるか、また、他にどのようなアプローチがあるのかを前節を補う形で見ていくことにする。

##### a. $S_{\text{cc}}(q)$ の第一ピークの位置の改良

Hard Sphere Yukawa 系を Modified MSM で計算された第一ピークは図4-17 からわかるように  $q \approx 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  に位置している。これを実測値の  $q \approx 1.53 \text{ \AA}^{-1}$  に持っていくには Li と Pb に関する剛体球直径の差を考慮すればよい。このような系に対しての形式的解はすでに求まっている (3. 4 節参照)

## b. 化合物形成モデル

前節では液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  の構造について Hard Sphere Yukawa モデルを用いてアプローチした訳であるけれども、化合物が形成されると仮定し、系は  $\text{Li}$ ,  $\text{Pb}$  それに  $\text{Li}_4\text{Pb}$  の三成分から成るものと見てアプローチするやり方もある。図4-26 は多成分剛体球を用い(3, 4 a 節) Hoshino<sup>(39)</sup> によって得られた液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  の構造である。温度依存性は充填率  $\eta$  に持たせてあり、化合物の濃度は  $x_3=0.7$  として計算されている。 $2.5 < q < 3.5 \text{\AA}^{-1}$  での平坦な構造は実に見事に再現されている。しかし、残念なことに、現時点まで化合物の存在は確認されていない<sup>(32)</sup>。

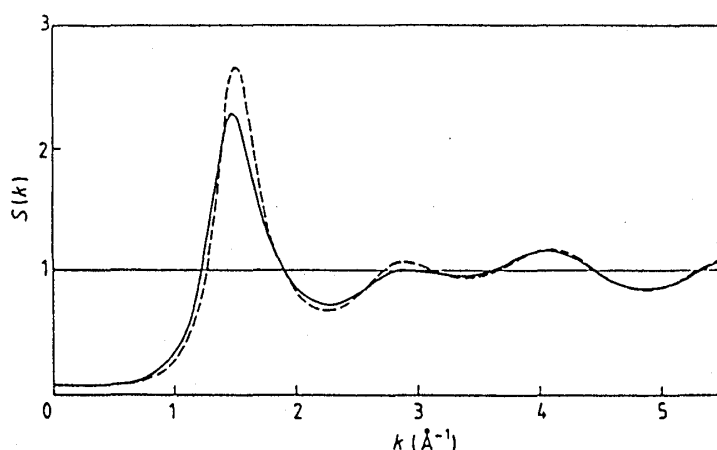


図4-26 Theoretical total structure factor for  $\eta=0.45$  (broken curve) and  $\eta=0.4$  (full curve) at  $x_3=0.7$ . (文献39より)

## c. 電荷移動のセルフ・コンシテント的計算

前節でバックグラウンド電荷を考慮すれば液体  $\text{Li}_4\text{Pb}$  の  $S_{cc}(q)$  の温度依存性が再現されることを述べた。一方、Copestake et al.<sup>(32)</sup> は温度の上昇と共に一方の原子から他方の原子への電荷移動は減少するという温度依存性を説明しようとした。また、Holzhey et al.<sup>(40)</sup> はイオン性の強い液体合金において、原子構造と電子状態のセルフ・コンシステント的な計算を行ない、温度の上昇と共に電荷移動が減少することを見い出している。しかし、定量的な説明をするには至っていない。

## d. その他

液体  $\text{Li-Pb}$  系と同様なアルカリ金属と IVA 属の合金である液体  $\text{Li-Sn}$  系と  $\text{Na-Sn}$  系についても中性子散乱実験が成されている<sup>(25), (41)</sup>。これらの系でも  $\text{Li-Pb}$  系と同様 Ordering が見られ、前節で用いたアプローチが有効だと思われる。

また、液体  $\text{Li}_0\text{Ag}$  でも CSRO の傾向が見られる<sup>(42)</sup>。この系の構造についての研究は現在進行中であり、原子の大きさの違いが重要な役割を果している徴候がある。

## 第五章 液体金属に関するその他の問題

前章までは主に構造、要するに原子配列の問題を扱ってきた。固体物性では電子が重要な役割を果す。液体金属を扱う場合にも、電子の存在を忘れてはならない。液体金属が示す様々な性質はイオンと電子、これら二者の相互作用の結果現われてくるものなのである。

そこで本章ではまず始めに主に電子が絡んでくる輸送現象について述べ、その後電子・イオン相互作用、高温、高圧下での液体金属、金属・非金属転移を示す合金、相分離型二元液体合金等、興味深い話題をいくつか述べる。

### 5. 1 液体金属の電子的諸性質

#### a. 電気抵抗<sup>(6)</sup>

Ziman は純金属液体中の電子状態と散乱機構について仮定

1. 融点以上では各イオンあたり原子価  $Z$  個の電子が伝導に寄与する。
2. 伝導電子の状態としては平面波波動関数を用いた状態を採用する。
3. 金属液体中の各イオンからのポテンシャル  $V(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$  の和  $\sum V(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$  全体が摂動項として働き、遷移確率は平面波による Born 近似の計算で与えられる。

を用い、Boltzmann の輸送方程式を基にして、比抵抗  $\rho_L(T)$  に対して次の表式を得ている。

$$\rho_L(T) = \frac{m^2 \Omega}{12 \pi^2 \hbar^3 e^2 n^2} \int_0^{2k_F} d\mathbf{q} q^3 |v(\mathbf{q})|^2 S(\mathbf{q})$$



ここで  $n$  は単位体積当たりの電子数  
 $\Omega$  は液体状態での原子体積、 $S(q)$   
 は構造因子、 $v(q)$  はポテンシャル  
 $V(r)$  の Fourier 変換である。  
 $V(r)$  は外殻電子がイオン芯から感ず  
 るポテンシャルであるが、Pauli の排  
 他律やその他の伝導電子による  
 screening 効果等を取り入れた結果生  
 ずる有効ポテンシャルであり、擬ポテ  
 ンシャルと呼ばれるものである。

通常、上式を Ziman 公式、Ziman  
 のこの理論を Nearly Free Electron  
 (NFE) 近似と呼ぶ。図5-1 に Ziman  
 公式に従って計算されたいくつかの液  
 体金属の抵抗率が与えられている。い  
 くつかの例外を除いてかなり良い一致を示していることがわかる。

尚、二元液体合金に関しては Faber と Ziman による NFE 近似の立場での比  
 抵抗の理論が存在することを付記しておく。

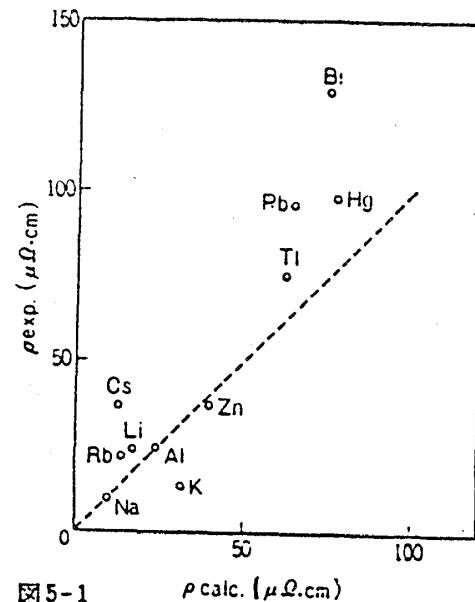


図5-1  $\rho_{\text{calc.}}$  ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )  
 (文献43より)

## b. Hall効果、磁氣的性質、光学的性質<sup>(6)</sup>・(44)

単純液体金属の抵抗率が Ziman 理論でかなりよく記述できるということは固  
 体結晶の場合の複雑多様性に比べ、液体状態は驚くほど単純で、Drude 理論のよ  
 うな素朴な自由電子モデルに近い立場をとることが良い近似になるように推測さ  
 れる。このことは Hall 効果、磁氣的性質、光学的性質からも裏づけされる。  
 表5-1 に Hall 係数測定値と自由電子模型に基づく値が比較されている。表5-2  
 にはいくつかの物質に対し、自由電子模型で計算された帯磁率（一番右側の列）  
 と測定値（右から二番目の列）との比較が成されている。多価金属では自由電子  
 近似が良くあてはまることがわかる。Li や Cs の差異については多体効果の重  
 要性を意味しているように思われる<sup>(6)</sup>。

図5-2 には光学的測定によって得られた液体 Sn の誘電率と伝導度の波長依存  
 性が与えられている。破線は、Drude の自由電子模型で計算されたものである。

表5-1、表5-2 と図5-2 より単純液体金属に対して、自由電子模型はかなり良  
 い近似を与えることがわかるであろう。

表5-1 金属液体の Hall 係数 (文献6より)

金属	自由電子 $R_0$ [ $10^{-3}\text{cm}^3/\text{C}$ ]	測定値 $R$ [ $10^{-3}\text{cm}^3/\text{C}$ ]	$R/R_0$	絶対誤差 [%]	Ga に対 する相対 誤差[%]	温度範囲 [°C]	測定者名
Hg	-7.68	-7.6	0.99	—	1.4	30~210	Greenfield
		-7.46	0.96	4.0		(-30)~100	Cusack, Kendall
		-7.3	0.96	7.0		20~300	Tièche
		-9.3	1.22	10.0		20~200	Wilson
Cd	-7.29	-8.0	1.04	10.0	1.2	20	Enderby
		-7.2	0.99	—		321~400	Greenfield
		-7.1	0.98	10~15		320~500	Busch, Tièche
		-7.0	0.96	10.0		321~420	Takeuchi, Endo
Zn	-5.12	-7.6	1.04	4.0	1.6	321~650	Enderby
		-5.2	1.01	—		420~500	Greenfield
		-4.3	0.88	10~15		422	Busch, Tièche
		-5.7	1.16	—		600	Enderby
Tl	-6.30	-5.2	1.06	4.0	1.4	420~650	Greenfield
In	-5.69	-4.8	0.76	—		320~450	Greenfield
		-5.3	0.93	—		156~320	Greenfield
		-5.5	0.98	10.0		156~350	Takeuchi, Endo
Ga	-3.95	-5.9	1.05	5.0	1.3	156~500	Enderby
		-4.5	0.80	10.0		175~205	Wilson
		-3.83	0.97	2.5		35	Greenfield
		-3.8	0.96	8.0		35~110	Cusack et al.
Pb	-5.12	-3.9	0.99	10~15	1.7	30~600	Busch, Tièche
		-3.7	0.72	15.0		340~500	Greenfield
		-1.9	0.38	10~15		400~600	Busch, Tièche
		-4.4	0.88	7.0		330~550	Enderby
Sn	-4.42	-4.4	1.00	—	2.1	250~320	Greenfield
		-4.8	1.07	11.0		250~310	Wilson
		-4.4	0.98	10.0		230~425	Takeuchi, Endo
		-3.6	1.06	10~15		960~1010	Busch, Tièche
Ge	-3.40	-3.0	0.69	—	2.1	285~330	Greenfield
Bi	-4.32	-4.1	0.95	10.0		271~425	Takeuchi, Endo
		-2.6	0.60	10~15		271~800	Busch, Tièche
		-4.4	1.14	10~15		630~980	Busch, Tièche
Sb	-3.87	-25.0	0.98	10~15		98	Busch, Tièche
Na	-25.6						

表5-2 融解における全帯磁率の変化と液体状態における電子系の帯磁率

金属	$\chi_L$	$\chi_L - \chi_S$	$\chi_L - \chi_{\text{ion}}$	$2\chi_F^0/3$
Li	1.80	-0.012	1.85	0.72
Na	0.63	0.000	0.78	0.61
K	0.39	-0.006	0.66	0.52
Rb	0.30	-0.017	0.34	0.49
Cs	0.37	-0.046	0.88	0.47
Cu	-1.2	-0.5	1.24	0.85
Zn	-0.62	0.08	0.90	0.97
Hg	-2.35	-0.5	0.83	0.85
Al	1.9	-0.39	1.29	1.04
Ge	0.36	0.95	1.17	1.08
Pb	-0.78	0.44	0.95	0.97
Bi	-0.46	8.0	0.94	1.01

$\chi_L$ ,  $\chi_S$  は融点の上と下での液体および固体状態試料の全帯磁率,  $\chi_F^0$  は  $n=ZN_i$ ,  $m$  を自由電子質量とった自由電子モデルの Pauli 帯磁率, 帯磁率の単位は  $10^{-6} \text{erg} \cdot \text{G}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$

(文献6より)

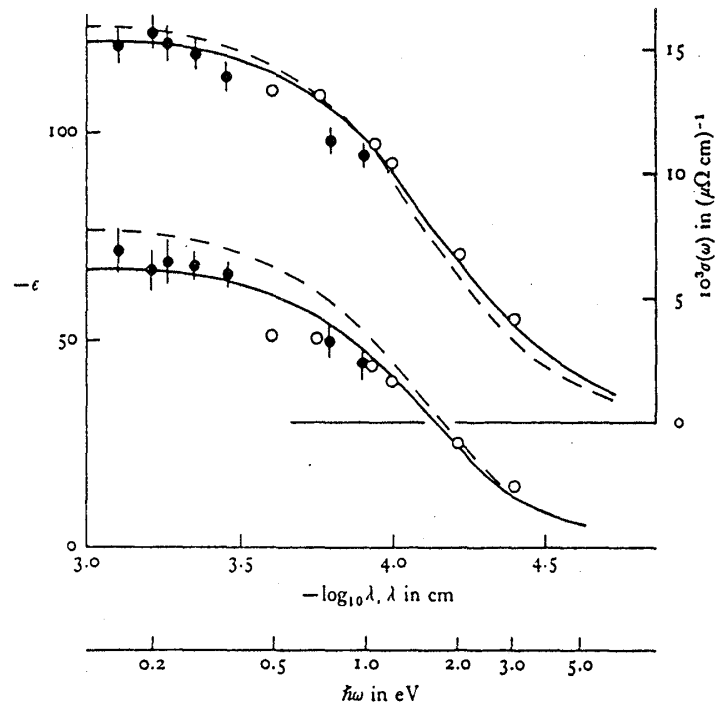


図5-2 The optical properties of liquid Sn at 800°C: ○, Hodgson; ●, Comins. The broken curves correspond to the free-electron Drude formulae. The full curves correspond to the Drude formulae after adjustment of  $n^*$  and  $\tau_D$ . (文献44より)

## 5. 2

## 電子・イオン相互作用 (45)・(46)

単純液体金属における原子分布は剛対球モデルでかなり良く表わせることは前で述べた。これは結晶状態に対応して持っていた各々の金属の個性が融解という相変態により、弱められる一方、方向性の少ない金属結合の特徴と相俟って、液体金属の原子分布における共通な構造要素を形成することに関係している。しかし、電子構造が液体金属の原子分布に大なり、小なり

影響を与えることは確かである。そこでイオンの周りの電子分布を表わすイオン・電子相関関数を実験的に求めることが課題となる。

X線の散乱はイオンの中心である原子核をとりまく電子からの散乱であるのに対し、中性子の散乱はイオンの中心である原子核そのものからの散乱である。液体金属におけるイオン・イオン、電子・電子およびイオン・電子の相関を表わす構造因子をそれぞれ  $S_{ii}(q)$ 、 $S_{ee}(q)$ 、 $S_{ie}(q)$  とするとX線の干渉性全散乱強度  $I_{x^{coh}}(q)$  は次式で与えられる。

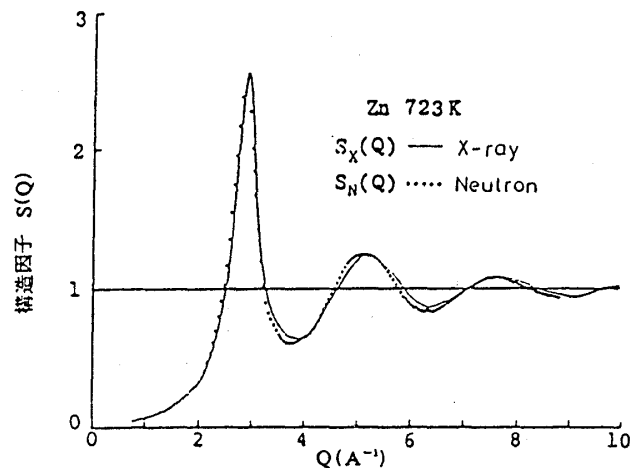


図5-3 X線および中性子回折により求められた液体 Zn の構造因子。(文献45より)

$$I_{x^{coh}}(q) = N [f_i^2(q) S_{ii}(q) + Z S_{ee}(q) + 2 Z^{1/2} f_i(q) S_{ie}(q)] \quad (5-1)$$

$f_i(q)$  はイオンの散乱振幅、 $Z$  は原子一個当たりの価電子数である。 $S_{ii}(q)$  は中性子散乱実験によって得られる構造因子  $S_N(q)$  で置き換える。一方、X線散乱実験によって得られる構造因子  $S_x(q)$  は原子散乱振幅  $f_a(q)$  を用いて

$$S_x(q) = \frac{I_{x^{coh}}(q)}{N f_a^2(q)} \quad (5-2)$$

と書けるので(5-1), (5-2)より

$$S_{ie}(q) = \frac{1}{2 Z^{1/2} f_i(q)} [f_a(q) S_x(q) - f_i^2(q) S_N(q) - Z S_{ee}(q)] \quad (5-3)$$

となる。

例として液体 Zn にこれを応用してみよう。 $S_x(q)$  と  $S_N(q)$  には図5-3 に示される実験的に得られた構造因子を用い、 $S_{ee}(q)$  としては図5-4 で与えられるような Utsumi-Ichimarū の  $S_{ee}(q)$  を用いることにより、図5-5a に見られるような  $S_{ie}(q)$  が得られる。

(5-3) を Fourier 変換して得られるイオン・電子相関の動径分布関数は図5-5b に示されている。ここで  $r_i$  はイオン半径、 $r_A$  は原点にあるイオンの周りに集まる電子雲の平均距離、 $r_1$  は最近接原子間距離である。

尚、合金系におけるイオン・電子相関を導出する方法の確立は今後の課題として残っている。

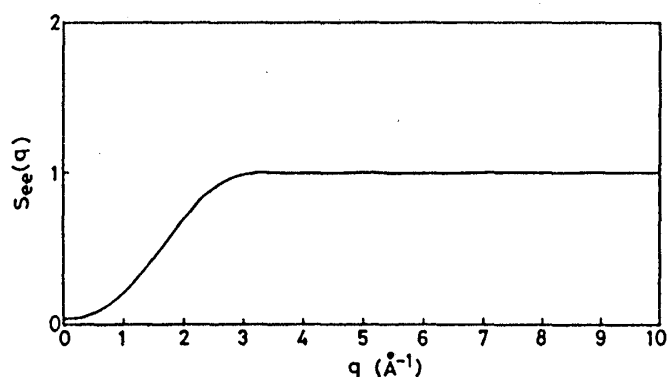


図5-4 The structure factor  $S_{ee}(q)$  of electron-electron pairs using the Utsumi-Ichimarū scheme (文献46より)

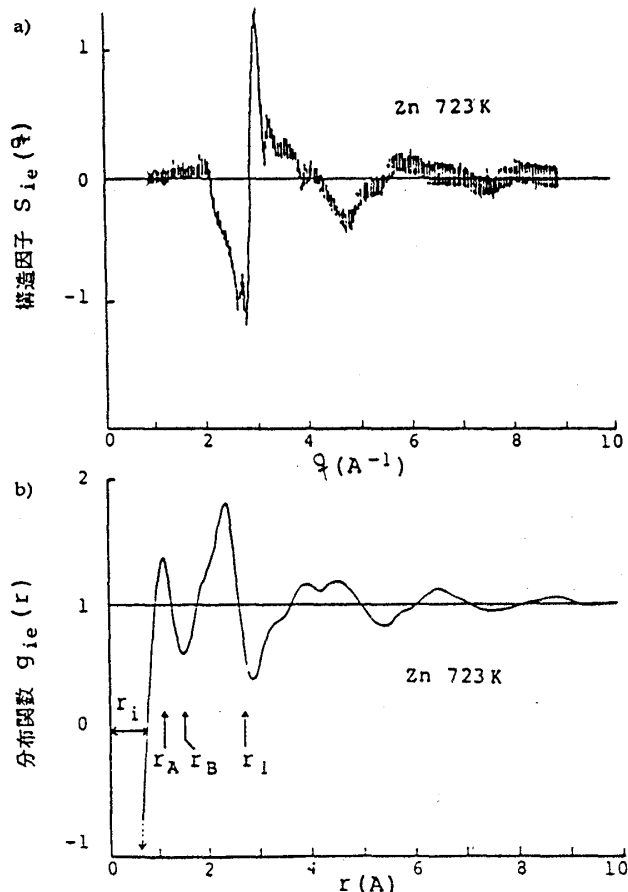


図5-5 液体 Zn のイオン-電子相関の構造関数。a) 構造因子, b) 分布関数 (文献45より)

## 5. 3

高温、高圧下での液体金属<sup>(47)</sup>

液体金属の基礎的研究はここ数年目覚ましく発展しその液体論的側面（静的、動的構造、熱力学的性質、拡散等）および電子論的側面（電子構造、輸送現象等）の種々の性質について数多くの興味ある事実が見い出されてきている。数年前までの研究は主として図5-6の斜線で表わされているような常圧における融点近傍

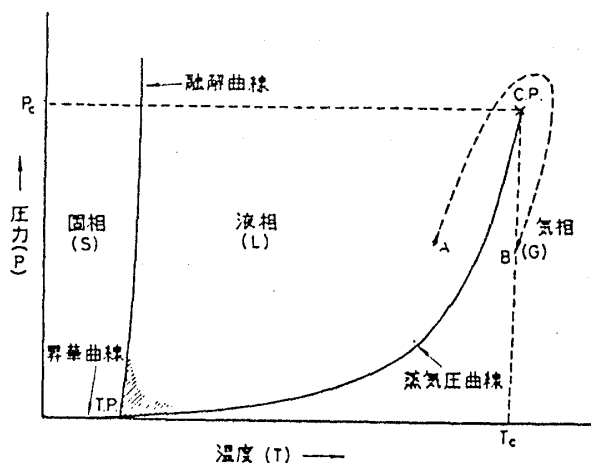


図5-6 (文献48より)

の液体金属についてであった。しかしここ数年、実験技術の進歩に伴い、図5-6でC.P.と示されている高温、高圧状態にある臨界点近傍での研究も可能になった。

融点直上では自由電子近似が成立つ典型的な単純液体金属も、温度、圧力を変え、臨界点近傍の著しく低密度の状態にすると非単純金属となり、更には非金属へと転移する。例として図5-7に液体Hgの電気伝導度、 $\sigma$ と熱電能、 $S$ の密度依存性を示す。 $9\text{g/cm}^3$ の密度を境にして低密度側では $\sigma$ と $S$ の変化が急激になる。また、核磁気共鳴実験によって得られるHgのナイト・シフトの密度依存性を図5-8に示す<sup>(49)</sup>。 $9.5\text{g/cm}^3$ 近傍の密度で急激な減少を始め、

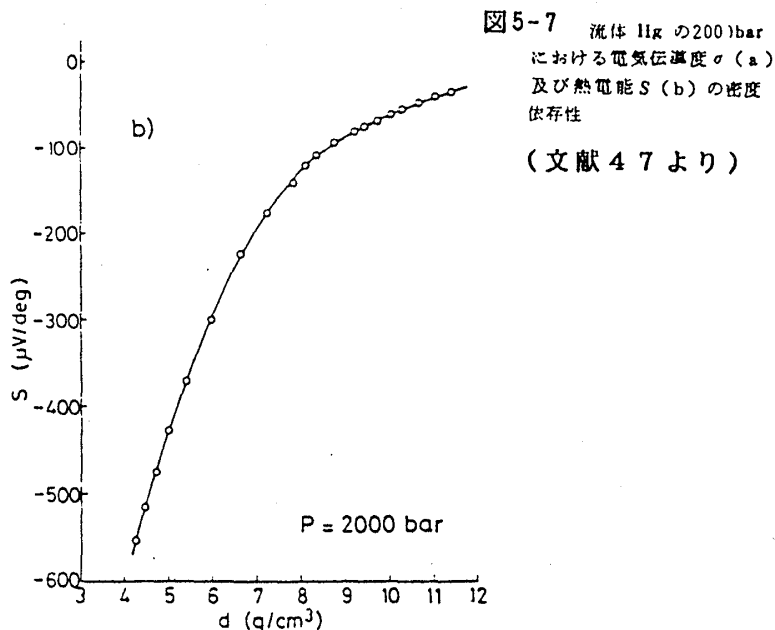
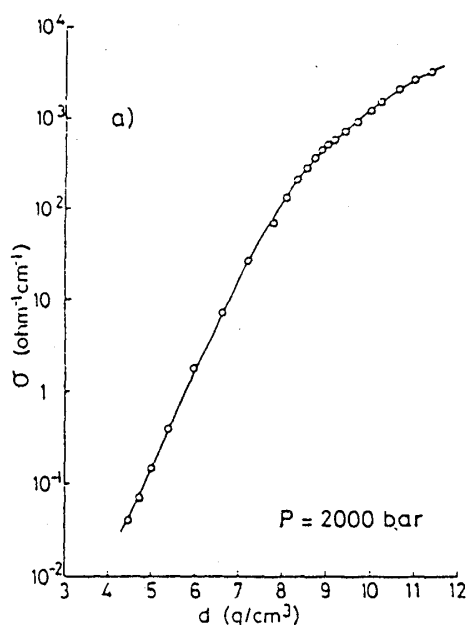


図5-7 液体Hgの2000barにおける電気伝導度 $\sigma$ (a)及び熱電能 $S$ (b)の密度依存性  
(文献47より)

$8.9\text{g/cm}^3$  で消失する。これは通常の温度、圧力下で 6 s バンドと 6 p バンドの重なりで形成されていた伝導帯が密度の減少に伴い、両バンド間の重なりが減り光学ギャップが出現することを示唆している<sup>(47)</sup>。

一方、臨界領域流体では電気的な金属・非金属転移と熱力学的な液体・気体転移とが切断しては論じられない重要な関係にあると考えられる。すなわち、高温金属液体の電子状態の問題を与えられた不規則原子配列のもとでの問題として考えるのは

不十分であり、厳密には原子配列そのものが電子状態によりセルフ・コンシステント的に決められるべきものである<sup>(50)</sup>。

金属、非金属転移の機構については Wilson 転移、Mott 転移、Anderson 転移等色々あり、ここ数年固体系については目覚ましい発展を遂げているが液体・気体転移との関係については筆者が調べた限り、殆ど未解決である。

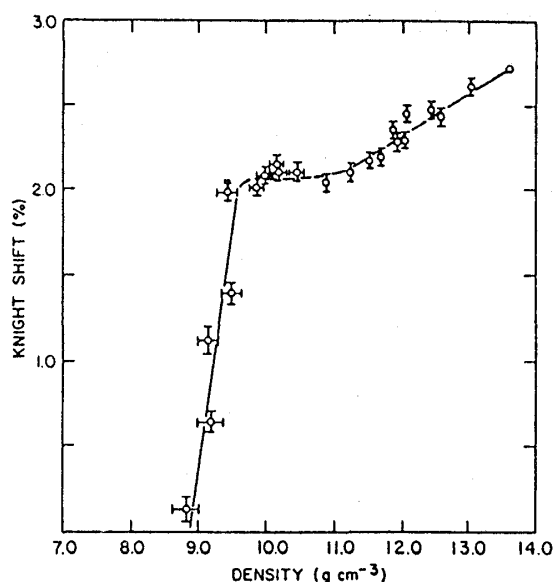


図5-8  $^{199}\text{Hg}$  Knight shift vs density close to the liquid-gas coexistence curve in expanded liquid mercury.  
(文献49より)

## 5. 4 イオン性液体 CsAu

前節では高温・高圧下の臨界領域で金属・非金属転移が起こる例をみたが、金属と金属、金属と半導体、半導体と半導体等、同種または異種の物質を組み合わせることにより、興味ある性質を持つ液体物質を実現させる試みの中で Cs-Au 系はその組成比を変えていくことによって金属・非金属転移が見られる。図5-9は液体 Cs-Au 系の電気伝導度の組成依存性である<sup>(52)</sup>。組成比が 1:1 のところで伝導度は最低となっている。実に液体 Cs のと比べて約三桁も小さい。

図5-10には液体 Cs-Au 系の  $T=600\text{C}$  における共鳴シフトとスピン・格子緩和時間の逆数の組成依存性が示されている<sup>(53)</sup>。このような共鳴シフト、および緩

和時間の組成依存性はアルカリハライド結晶等に見られる F 中心に類似な状態が出現し、伝導電子は局在していると考えられる<sup>(53)</sup>。また電気分解に関する Faraday の法則から液体 CsAu がイオン性融体であることの直接的な検証も行なわれている<sup>(51)</sup>。

液体 CsAu の構造に関しては 3.4b 節の Charged Hard Sphere 系を用いた計算が成されており、比較的良い一致が得られている<sup>(54)</sup>。

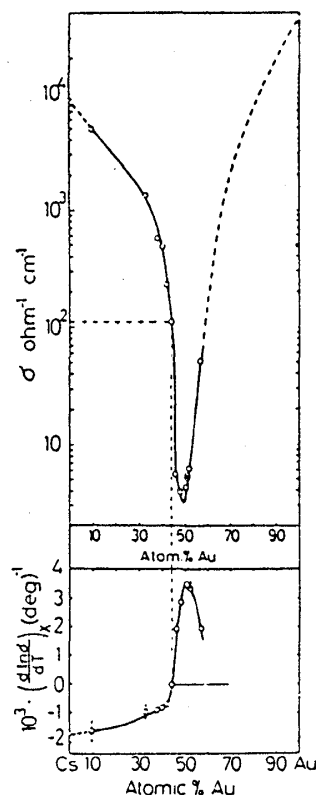


図 5-9

The electrical conductivity,  $\sigma$ , at 600°C and its temperature coefficient  $(d \ln \sigma / dT)_x$  for Cs-Au liquid alloys as a function of Au concentration. For pure Au the values are obtained by extrapolating the data from high temperatures. For pure Cs the values are quoted from the data of Kapelner and Bratton (文献 52 より)

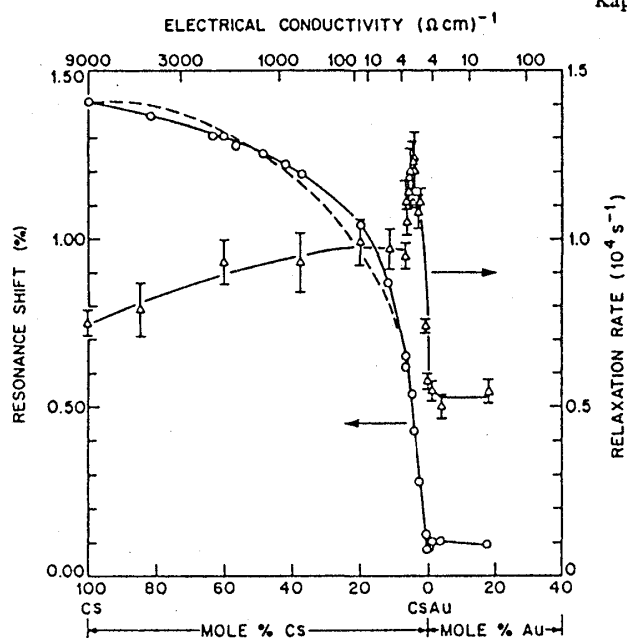


図 5-10  $^{133}\text{Cs}$  resonance shifts (circles), defined according to the convention of the Knight shift, and nuclear relaxation rates (triangles) vs composition in liquid Cs-Au alloys at 600°C. Broken curve shows variation of the free-electron Pauli volume susceptibility normalized to the shift data for pure Cs. Upper scale shows the variation of the dc electrical conductivity (文献 53 より)

## 5. 5

## 相分離型二元液体合金

液体 Li-Na 系では高温から低温へと温度を下げていくと、ある組成で相分離が起こる。液体 Li-Na 系の相図は図5-11 に示されている(55)。また一般に種々の物性も相分離に伴い、急激な変化が見られる。たとえば図5-12 は液体  $\text{Li}_{65}\text{Na}_{35}$  の電気抵抗の温度依存性である(56)

構造に関しては中性子散乱実験が成されており、また理論的には Hard Sphere Yukawa 系の MSM 等で

図5-13 から見れるように、かなり

良く実験値が再現されている(57)・(58)。 $S_{cc}(q)$  は  $q \rightarrow 0$  で発散している。これは濃度の相関距離が無限大になっていることを示すものである(5)。相分離を示すこのような二元液体合金に対して繰り込み群を用いた臨界現象の一般的なアプローチが成立つはずである。このことに関しては現在筆者により検討中である。

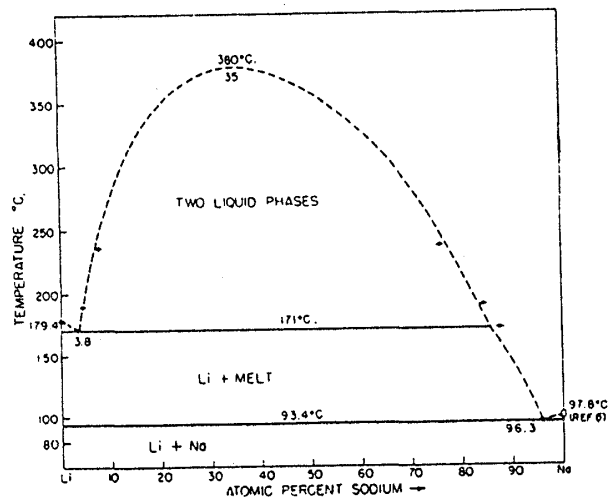


図5-11 (文献55より)

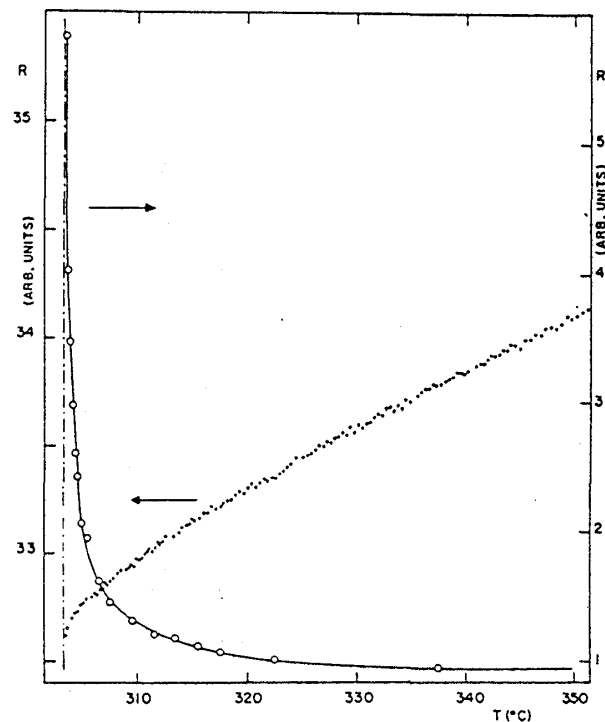


図5-12 Sample of critical composition, Li-35 at.% Na. Resistivity and its temperature derivative above the critical temperature. (文献56より)



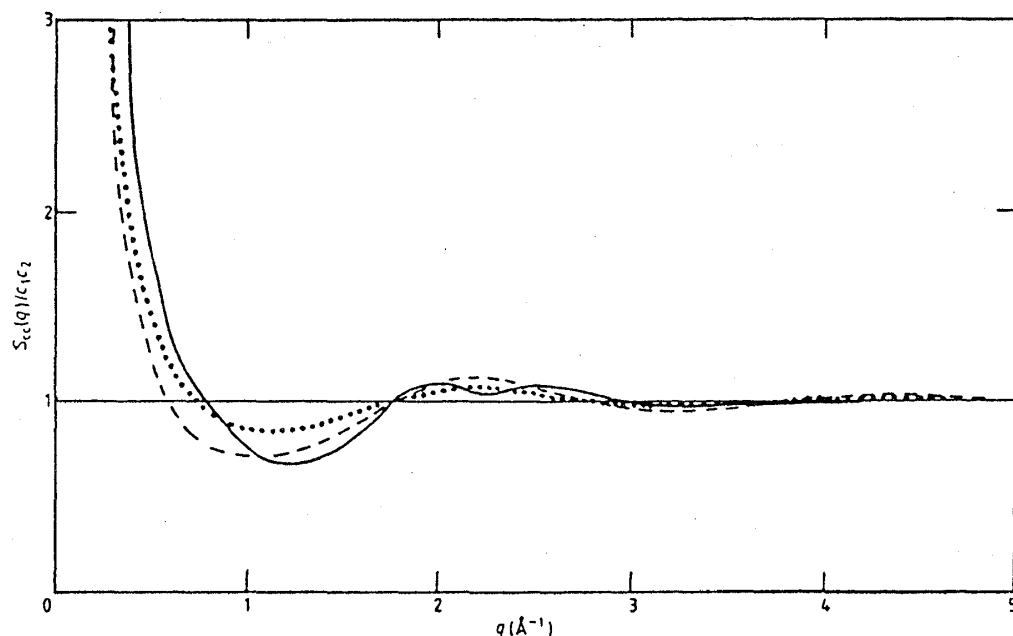


図5-13 Concentration-concentration structure factors of the HSY system in the MSA compared with the experimental one (full curve) for liquid  $\text{Li}_{0.61}\text{Na}_{0.39}$  at  $T=590\text{ K}$  (Ruppersberg and Knoll 1977). (文献57より)

## 最後に

こうやって五章にわたり、液体金属を主に液体論の面から眺めてきた訳であるけれども、この分野はまだ、未開発であり、ちょっと掘下げれば知らないことが山程あるということが特に四、五章から読み取れたことであろう。こういう観点から見ると二、三章でくどくと基礎的なことについて述べた意味がわかるであろう。

他人の仕事を引用した割りに、自分のオリジナルな部分が少ないと思われるかも知れない。しかし、二ケ年という期間を考えるとオリジナルな部分はこれからの課題である。実際、液体  $\text{Li-Ag}$  の構造や Ordering Potential Analysis における電荷の解釈についての研究、Modified MSM を用いての電気抵抗の計算は現在進行中、相分離型二元液体合金への繰り込み群論的アプローチについては検討中の段階である。

液体金属の研究はここ数年みられる高温測定機器材料の開発、コンピュータの高速化、記憶容量増大に伴い、ますます活発になるとと思われる。そういう中で我々の研究が液体金属の理解に少しでも貢献できれば物理学徒として望外の喜びである。

## 謝 辞

液体金属の分野に導入し、指導して下さった宜野座光昭先生に感謝致します。

琉球大学で学ぶきっかけを作って下さった嘉手納用和先生に感謝致します。

物理に進むことを勧めて下さった Dr. O. Baffa F. を初め、物理の基礎的事項を教えて下さったサン・パウロ大学 IFQSC と FFCLRP の先生方、色々と疑問を解決して下さった院生の皆様方、それに地球の裏側から色々と励ましの手紙を下さった友達に感謝致します。

ゼミや講義等を通して色々と教えて下さった琉球大学物理学科の先生方、集中講義で教えて頂いた先生方に感謝致します。

矢ヶ崎克馬先生、与那城勝邦先生、友寄友造先生には公私にわたり大変お世話になりました。

中里弘道先生、深水孝則先生、仲間隆男氏、和宇慶朝邦氏、内間清晴氏、平岡まゆみ氏、仲村渠春彦氏には私的な面で色々とお世話になりました。

その他、直接あるいは間接的に御協力して下さい下さった方々に感謝致します。

## 参 考 文 献

1. 遠藤裕久, 渡部三雄, 固体物理 2(7), 12 (1967)
2. 遠藤裕久, 月刊フィジックス 7, 344 (1986)
3. 荒川弘, 化学総説 11, 13 (1976) 日本化学会編
4. J.M.Ziman, Models of disorder, Cambridge Univ. Press (1979)
5. E.Stanley, Introduction to phase transitions and critical phenomena, Clarendon Press, Oxford (1971)
6. 日本金属学会編, 金属液体の構造と物性, 丸善 (1978)
7. P.A.Egelstaff, An Introduction to the Liquid State, Academic Press (1967)
8. 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹, 液体の構造と性質, 岩波書店 (1976)
9. N.H.March, Liquid Metals, Pergamon Press (1968)
10. M.S.Wertheim, Phys. Rev. Lett. 10, 321 (1963)
11. E.Thiele, J. Chem. Phys. 39, 474 (1963)

- 1 2 . N.F.Carnahan, K.E.Starling, J. Chem. Phys. 51, 635 (1969)
- 1 3 . J.L.Lebowitz, J.K.Percus, Phys. Rev. 144, 251 (1966)
- 1 4 . N.H.March, M.P.Tosi, Atomic Dynamics in Liquids, The MacMillan Press (1976)
- 1 5 . A.P.Copestake, R.Evans, J. Phys. C: Solid State Phys. 15, 4961 (1982)
- 1 6 . A.B.Bhatia, D.E.Thornton, Phys. Rev. B2, 3004 (1970)
- 1 7 . J.E.Lebowitz, Phys. Rev. 133, A895 (1964)
- 1 8 . E.Waisman, J.L.Lebowitz, J. Chem. Phys. 56, 3093 (1972)
- 1 9 . E.Waisman, J. Chem. Phys. 59, 495 (1973)
- 2 0 . K.Hiroike, Mol. Phys. 33, 1195 (1977)
- 2 1 . M.Ginoza, J. Phys. Soc. Jpn. 54, 2783 (1985); 55, 1782 (1986)
- 2 2 . V.T.Nguyen, J.E.Enderby, Phil. Mag. 35, 1013 (1977)
- 2 3 . M.Ginoza, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 5 (1987)
- 2 4 . 田巻繁, 武田信一, 月刊フィジックス 7, 367 (1986)
- 2 5 . B.P.Alblass, W.van der Lugt, J.Dijkstra, C.van Dijk, J. Phys. F: Met. Phys. 14, 1995 (1984)
- 2 6 . M.L.Saboungi, J.Marr, M.Blander, J. Chem. Phys. 68, 1375 (1978)
- 2 7 . H.Ruppersberg, W.Speicher, Z. Naturforsch 31a, 47 (1976)
- 2 8 . H.Ruppersberg, H.Reiter, J. Phys. F: Met. Phys. 12, 1311 (1982)
- 2 9 . H.Ruppersberg, H.Egger, J. Chem. Phys. 63, 4095 (1975)
- 3 0 . M.Soltwich, D.Quitmann, H.Ruppersberg, J.B.Suck, Phys. Lett. 86A, 241 (1981)
- 3 1 . H.Ruppersberg, Phys. Lett. 99A, 94 (1983)
- 3 2 . A.P.Copestake, R.Evans, H.Ruppersberg, W.Schirmacher, J. Phys. F: Met. Phys. 13, 1993 (1983)
- 3 3 . D.J.Gonzales, M.Silbert, J. Phys. F: Met. Phys. 17, L109 (1987)
- 3 4 . H.Ruppersberg, W.Schirmacher, J. Phys. F: Met. Phys. 14, 2787 (1984)
- 3 5 . 市村浩, 統計力学, 裳華房 (1971)
- 3 6 . M.Aniya, M.Ginoza, J. Phys. Soc. Jpn. 55, 3281 (1986)
- 3 7 . M.Aniya, M.Ginoza, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 2046 (1987)
- 3 8 . M.Aniya, M.Ginoza, J. Phys. Soc. Jpn. 57, 667 (1988)
- 3 9 . K.Hoshino, J. Phys. F: Met. Phys. 13, L189 (1983)
- 4 0 . C.Holzhey, F.Brouers, J.R.Franz, W.Schirmacher, J. Non. Cryst. Solids 61&62, 65 (1984)

- 4 1 . B.P.Alblas, W.van der Lugt, J.Dijkstra, W.Geertsma, C.van Dijk,  
J. Phys. F: Met. Phys. 13, 2465 (1983)
- 4 2 . H.Ruppersberg, J. Phys. F: Met. Phys. 14, L197 (1984)
- 4 3 . 深井有, 固体物理 2(2), 3 (1967)
- 4 4 . T.E.Faber, An Introduction to the Theory of Liquid Metals,  
Cambridge Univ. Press (1972)
- 4 5 . 早稻田嘉夫, 月刊フィジックス 7, 398 (1986)
- 4 6 . S.Tamaki, Can. J. Phys. 65, 286 (1987)
- 4 7 . 八尾誠, 月刊フィジックス 7, 349 (1986)
- 4 8 . 米沢富美子, 渡部三雄, 遠藤裕久, 日本物理学会誌 29, 665 (1974)
- 4 9 . W.W.Warren Jr, F.Hensel, Phys. Rev. B26, 5980 (1982)
- 5 0 . 米沢富美子, 渡部三雄, 日本物理学会誌 29, 1002 (1974)
- 5 1 . 星野英興, 月刊フィジックス 7, 388 (1986)
- 5 2 . H.Hoshino, R.W.Schmutzler, F.Hensel, Phys. Lett. 51A, 7 (1975)
- 5 3 . R.Dupree, D.J.Kirby, W.Freyland, W.W.Warren Jr, Phys. Rev. Lett.  
45, 130 (1980)
- 5 4 . R.Evans, M.M.Telo da Gama, Phil. Mag. B41, 351 (1980)
- 5 5 . O.N.Salmon, D.H.Ahmann, J. Phys. Chem. 60, 13 (1956)
- 5 6 . H.K.Schürmann, R.D.Parks, Phys. Rev. Lett. 27, 1790 (1971)
- 5 7 . K.Hoshino, W.H.Young, J. Phys. F: Met. Phys. 16, L73 (1986)
- 5 8 . M.Ginoza, J. Phys F: Met. Phys. 17, L115 (1987)